

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 8 月 23 日 (23.08.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/60893 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08J 3/03, 3/16, C08G 18/10, 59/50

[JP/JP]. 光本政敬 (MITSUMOTO, Masanori) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/01112

(22) 国際出願日: 2001 年 2 月 16 日 (16.02.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(74) 代理人: 安富康男, 外 (YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目4番20号 中央ビル Osaka (JP).

(26) 国際公開の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): CN, US.

(30) 優先権データ:
特願2000-38790 2000 年 2 月 16 日 (16.02.2000) JP

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋化成工業株式会社 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 Kyoto (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(72) 発明者; および

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 金生敏彦 (KIN-SHO, Toshihiko) [JP/JP]. 平井和之 (HIRAI, Kazuyuki)

FILED

(54) Title: RESIN DISPERSIONS HAVING UNIFORM PARTICLE DIAMETERS, RESIN PARTICLES AND PROCESSES FOR PRODUCING BOTH

WO 01/60893 A1

(54) 発明の名称: 粒径が均一である樹脂分散体、樹脂粒子およびそれらの製造方法

(57) Abstract: A process for producing an aqueous dispersion, which comprises forming resin particles (B) of a resin (b) in an aqueous dispersion of resin particles (A) made of a resin (a) by dispersing the resin (b) or a solvent solution thereof or a precursor (b0) of the resin (b) or a solvent solution thereof in an aqueous dispersion of the particles (A), and, if a precursor (b0) of the resin (b) or a solvent solution thereof is used, making the precursor (b0) react, and thus obtaining an aqueous dispersion (X1) of resin particles (C) having such a structure that the particles (A) adhere to the surfaces of the particles (B). Further, an aqueous dispersion (X2) of the particles (B) can be produced either by desorbing the particles (A) from the particles (B) and then removing the particles (A) from the resulting aqueous dispersion or by dissolving the particles (A). According to the invention, resin particles having uniform particle diameters can be obtained.

[続葉有]



(57) 要約:

樹脂 (a) からなる樹脂粒子 (A) の水性分散液中に、樹脂 (b) 若しくはその溶剤溶液、又は、樹脂 (b) の前駆体 (b 0) 若しくはその溶剤溶液を分散させ、前駆体 (b 0) 又はその溶剤溶液を用いる場合にはさらに前駆体 (b 0) を反応させて、樹脂粒子 (A) の水性分散液中で、樹脂 (b) からなる樹脂粒子 (B) を形成させることにより、樹脂粒子 (B) の表面に樹脂粒子 (A) が付着してなる構造の樹脂粒子 (C) の水性分散体 (X 1) を得る、水性分散体の製造方法を提供する。さらに、樹脂粒子 (A) と樹脂粒子 (B) を脱離させた後、水性分散体から樹脂粒子 (A) を分離除去したり、また、樹脂粒子 (A) を溶解せたりして、樹脂粒子 (B) の水性分散体 (X 2) を製造することもできる。これらにより粒径が均一な樹脂粒子を得ることができる。

明細書

粒径が均一である樹脂分散体、樹脂粒子およびそれらの製造方法

技術分野

- 5 本発明は粒径が均一である樹脂分散体、樹脂粒子及びそれらの製造方法に関するものである。さらに詳しくは、スラッシュ成形用樹脂、粉体塗料、液晶ディスプレイ等の電子部品製造用スペーサー、電子測定機器の標準粒子、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられるトナー、ホットメルト接着剤、その他成形材料等に有用な樹脂粒子、その水性樹脂分散体及びそれらの製造方法に関する。

10

背景技術

- 従来より、あらかじめ溶剤に樹脂を溶解させた樹脂溶液を界面活性剤又は水性ポリマー等の分散（助）剤存在下で水性媒体中に分散させ、これを加熱又は減圧等によって溶剤を除去し、樹脂粒子を得る方法（溶解樹脂懸濁法）が知られて
15 いる（特公昭61-28688号公報や特開昭63-25664号公報等）が、得られる粒子の粒径の均一性が不十分であり、粒径を均一にするためには、分級工程が必要になるという欠点がある。

- また、溶解樹脂懸濁法において、炭酸カルシウム、シリカ等の無機微粉末を分散安定剤として用いて、粒径の均一な樹脂粒子を得る方法（特開平9-3191
20 44号公報等）が知られている。

しかしながら、これらの方法で得られる樹脂粒子には、無機微粉末が付着している。該無機粉末は、除去することが困難であり、仮に除去工程を設けたとしても、微量残存する無機粉末が樹脂粒子の電気的特性、熱的特性、化学的安定性等の性能を損ねるという欠点がある。

25

発明の要約

本発明は、従来技術における上記の事情に鑑みてなされたものである。すなわち、粒径が均一である樹脂粒子、その水性樹脂分散体及びそれらの製造方法等を提供することを目的とする。

すなわち本発明は、樹脂（a）からなる樹脂粒子（A）の水性分散液中に、樹脂（b）若しくはその溶剤溶液、又は、樹脂（b）の前駆体（b 0）若しくはその溶剤溶液を分散させ、

5 前駆体（b 0）又はその溶剤溶液を用いる場合には、さらに、前駆体（b 0）を反応させて、

樹脂粒子（A）の水性分散液中で、樹脂（b）からなる樹脂粒子（B）を形成させることにより、

樹脂粒子（B）の表面に樹脂粒子（A）が付着してなる構造の樹脂粒子（C）の水性分散体（X 1）を得る、水性分散体の製造方法である。

10 また本発明は、上記製造方法で得られる水性分散体（X 1）中において、付着している樹脂粒子（A）と樹脂粒子（B）を脱離させた後、

水性分散体から樹脂粒子（A）を分離除去して、

樹脂粒子（B）の水性分散体（X 2）を得る、水性分散体の製造方法、及び

15 上記製造方法で得られる水性分散体（X 1）中において樹脂粒子（A）を溶解させて、

樹脂粒子（B）の水性分散体（X 2）を得る、水性分散体の製造方法でもある。

さらに本発明は、上記製造方法により得られる水性樹脂分散体、及び、この水性樹脂分散体から水性媒体を除去してなる樹脂粒子でもある。

20 さらにまた本発明は、樹脂（a）からなる樹脂粒子（A）が、樹脂（b）からなる樹脂粒子（B）の表面に付着してなる構造の樹脂粒子（C）であって、

（1）：樹脂粒子（A）と樹脂粒子（B）の体積平均粒径の比が0.001～0.3であり、

（2）：樹脂粒子（A）の体積平均粒径が0.01～30 μm であり、かつ樹脂粒子（B）の体積平均粒径が0.1～300 μm であり、

25 （3）：樹脂粒子（C）の体積平均粒径／個数平均粒径の値が1.00～1.20であり、

（4）：樹脂粒子（B）の表面の5%以上が樹脂粒子（A）で覆われており、

（5）：樹脂粒子（C）のBET値比表面積が0.5～5.0 m^2/g であり、

（6）：樹脂粒子（C）の表面平均中心線粗さR_aが0.01～0.8 μm であ

り、

(7) : 樹脂粒子 (C) の W a d e l l の実用球形度が 0.90~1.00 であり、

(8) : 樹脂 (a) 及び/又は樹脂 (b) が、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、
5. ビニル系樹脂及びポリエステル樹脂からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの樹脂である、樹脂粒子でもあり、また、

樹脂 (b) からなる樹脂粒子であって、

- (1) : 樹脂粒子の体積平均粒径/個数平均粒径の値が 1.0~1.20 であり、
(2) : 樹脂粒子の B E T 値比表面積が 0.5~5.0 m²/g であり、
10 (3) : 樹脂粒子の表面平均中心線粗さ R a が 0.01~0.8 μm であり、
(4) : 樹脂粒子の W a d e l l の実用球形度が 0.90~1.00 であり、
(5) : 樹脂 (b) が、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビニル系樹脂及びポリエステル樹脂からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの樹脂である、樹脂粒子でもある。

- 15 また本発明は、上記製造方法で得られる水性分散体 (X 1) 中において、付着している樹脂粒子 (A) と樹脂粒子 (B) を脱離させて、
樹脂粒子 (A) 及び樹脂粒子 (B) の混合水性分散体 (X 3) を得る、水性分散体の製造方法でもある。

以下に本発明を詳述する。

20

発明の詳細な開示

- 本発明において、樹脂 (a) としては、水性分散液を形成しうる樹脂であればいかなる樹脂であっても使用でき、熱可塑性樹脂であっても熱硬化性樹脂であっても良いが、例えばビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、
25 ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素系樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。樹脂 (a) としては、上記樹脂の 2 種以上を併用しても差し支えない。このうち好ましいのは、微細球状樹脂粒子の水性分散体を得られやすいという観点からビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエ

ステル樹脂及びそれらの併用である。

ビニル系樹脂は、ビニル系モノマーを単独重合又は共重合したポリマーである。ビニル系モノマーとしては、下記(1)～(10)が挙げられる。

(1) ビニル系炭化水素：

5 (1-1) 脂肪族ビニル系炭化水素：アルケン類、例えばエチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ペンテン、ヘプテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセン、オクタデセン、前記以外の α -オレフィン等；アルカジエン類、例えばブタジエン、イソプレン、1, 4-ペンタジエン、1, 6-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン。

10 (1-2) 脂環式ビニル系炭化水素：モノ-若しくはジ-シクロアルケン及びアルカジエン類、例えばシクロヘキセン、(ジ)シクロペンタジエン、ビニルシクロヘキセン、エチリデンビスシクロヘプテン等；テルペン類、例えばピネン、リモネン、インデン等。

15 (1-3) 芳香族ビニル系炭化水素：スチレン及びそのハイドロカルビル(アルキル、シクロアルキル、アラルキル及び/又はアルケニル)置換体、例えば α -メチルスチレン、ビニルトルエン、2, 4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、フェニルスチレン、シクロヘキシルスチレン、ベンジルスチレン、クロチルベンゼン、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、トリビニルベンゼン等；及びビニルナフタレン。

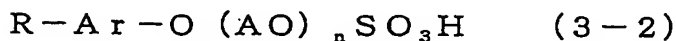
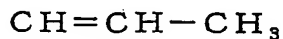
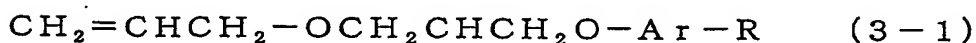
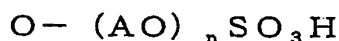
20 (2) カルボキシル基含有ビニル系モノマー及びその塩：

炭素数3～30の不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸ならびにその無水物及びそのモノアルキル(炭素数1～24)エステル、例えば(メタ)アクリル酸、(無水)マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸、フマル酸モノアルキルエステル、クロトン酸、イタコン酸、イタコン酸モノアルキル
25 エステル、イタコン酸グリコールモノエーテル、シトラコン酸、シトラコン酸モノアルキルエステル、桂皮酸等のカルボキシル基含有ビニル系モノマー。

(3) スルホン基含有ビニル系モノマー、ビニル系硫酸モノエステル化物及びこれらの塩：

炭素数2～14のアルケンスルホン酸、例えばビニルスルホン酸、(メタ)ア

リルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸；及びその炭素
 数 2 ～ 24 のアルキル誘導体、例えば α -メチルスチレンスルホン酸等；スルホ
 (ヒドロキシ) アルキルー (メタ) アクリレート若しくは (メタ) アクリルアミ
 ド、例えば、スルホプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3- (メ
 5 タ) アクリロキシプロピルスルホン酸、2- (メタ) アクリロイルアミノ-2,
 2-ジメチルエタンスルホン酸、2- (メタ) アクリロイルオキシエタンスルホ
 ン酸、3- (メタ) アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、
 2- (メタ) アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3- (メタ) ア
 クリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、アルキル (炭素数 3 ～ 18
 10) アリルスルホコハク酸、ポリ ($n=2 \sim 30$) オキシアルキレン (エチレン、
 プロピレン、ブチレン：単独、ランダム、ブロックでもよい) モノ (メタ) アク
 リレーートの硫酸エステル [ポリ ($n=5 \sim 15$) オキシプロピレンモノメタクリ
 レート硫酸エステル等]、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステ
 ル、及び下記一般式 (3-1) ～ (3-3) で示される硫酸エステル若しくはス
 15 ルホン基含有モノマー；ならびそれらの塩等。



(式中、Rは炭素数 1 ～ 15 のアルキル基、Aは炭素数 2 ～ 4 のアルキレン基を

示し、 n が複数の場合同一でも異なってもよく、異なる場合はランダムでもブロックでもよい。 Ar はベンゼン環を示し、 n は1~50の整数を示し、 R' はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~15のアルキル基を示す。)

(4) リン酸基含有ビニル系モノマー及びその塩:

- 5 (メタ) アクリロイルオキシアルキル (C1~C24) リン酸モノエステル、例えば、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリロイルホスフェート、フェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、(メタ) アクリロイルオキシアルキル (炭素数1~24) ホスホン酸類、例えば2-アクリロイルオキシエチルホスホン酸

- 10 なお、上記(2)~(4)の塩としては、例えばアルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩等)、アルカリ土類金属塩(カルシウム塩、マグネシウム塩等)、アンモニウム塩、アミン塩若しくは4級アンモニウム塩が挙げられる。

(5) ヒドロキシル基含有ビニル系モノマー:

- 15 ヒドロキシスチレン、 N -メチロール (メタ) アクリルアミド、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、(メタ) アリルアルコール、クロチルアルコール、イソクロチルアルコール、1-ブテン-3-オール、2-ブテン-1-オール、2-ブテン-1, 4-ジオール、プロパルギルアルコール、2-ヒドロキシエチルプロペニルエーテル、ショ糖アリルエーテル等

- 20 (6) 含窒素ビニル系モノマー:

- (6-1) アミノ基含有ビニル系モノマー: アミノエチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、 t -ブチルアミノエチルメタクリレート、 N -アミノエチル (メタ) アクリルアミド、(メタ) アリルアミン、モルホリノエチル (メタ) アクリレート、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、クロチルアミン、 N , N -ジメチルアミノスチレン、メチル α -アセトアミノアクリレート、ビニルイミダゾール、 N -ビニルピロール、 N -ビニルチオピロリドン、 N -アリールフェニレンジアミン、アミノカルバゾール、アミノチアゾール、アミノインドール、アミノピロール、アミノイミダゾール、アミノメルカプトチアゾール、これらの

塩等

(6-2) アミド基含有ビニル系モノマー：(メタ) アクリルアミド、N-メチル(メタ) アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロール(メタ) アクリルアミド、N, N'-メチレンビス(メタ) アクリルアミド、桂皮酸アミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジベンジルアクリルアミド、メタクリルホルムアミド、N-メチルN-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン等

(6-3) ニトリル基含有ビニル系モノマー：(メタ) アクリロニトリル、シアノスチレン、シアノアクリレート等

10 (6-4) 4級アンモニウムカチオン基含有ビニル系モノマー：ジメチルアミノエチル(メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ) アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ) アクリルアミド、ジエチルアミノエチル(メタ) アクリルアミド、ジアルルアミン等の3級アミン基含有ビニル系モノマーの4級化物(メチルクロライド、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド、ジメチルカーボネート等の4級化剤を用いて4級化したもの)

(6-5) ニトロ基含有ビニル系モノマー：ニトロスチレン等

(7) エポキシ基含有ビニル系モノマー：

グルシジル(メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ) アクリレート、p-ビニルフェニルフェニルオキサイド等

20 (8) ハロゲン元素含有ビニル系モノマー：

塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、アリルクロライド、クロルスチレン、ブロムスチレン、ジクロルスチレン、クロロメチルスチレン、テトラフルオロスチレン、クロロブレン等

25 (9) ビニルエステル、ビニル(チオ) エーテル、ビニルケトン、ビニルスルホン類：

(9-1) ビニルエステル、例えば酢酸ビニル、ビニルブチレート、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ジアルルフタレート、ジアルルアジペート、イソプロペニルアセテート、ビニルメタクリレート、メチル4-ビニルベンゾエート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニル(メタ) アク

- リレート、ビニルメトキシアセテート、ビニルベンゾエート、エチル α -エトキシアクリレート、炭素数1～50のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート〔メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、ヘプタデシル（メタ）アクリレート、エイコシル（メタ）アクリレート等〕、ジアルキルフマレート（2個のアルキル基は、炭素数2～8の、直鎖、分枝鎖若しくは脂環式の基である）、ジアルキルマレエート（2個のアルキル基は、炭素数2～8の、直鎖、分枝鎖若しくは脂環式の基である）、ポリ（メタ）アリロキシアルカン類〔ジアリロキシエタン、トリアリロキシエタン、テトラアリロキシエタン、テトラアリロキシプロパン、テトラアリロキシブタン、テトラメタアリロキシエタン等〕等、ポリアルキレングリコール鎖を有するビニル系モノマー〔ポリエチレングリコール（分子量300）モノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（分子量500）モノアクリレート、メチルアルコールエチレンオキサイド10モル付加物（メタ）アクリレート、ラウリルアルコールエチレンオキサイド30モル付加物（メタ）アクリレート等〕、ポリ（メタ）アクリレート類〔多価アルコール類のポリ（メタ）アクリレート：エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート等〕等

（9-2）ビニル（チオ）エーテル、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル、ビニルブチルエーテル、ビニル2-エチルヘキシルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニル2-メトキシエチルエーテル、メトキシブタジエン、ビニル2-ブトキシエチルエーテル、3, 4-ジヒドロ1, 2-ピラン、2-ブトキシ-2'-ビニロキシジエチルエーテル、ビニル2-エチルメルカプトエチルエーテル、アセトキシスチレン、フェノキシスチレン；

（9-3）ビニルケトン、例えばビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、

ビニルフェニルケトン；

(9-4) ビニルスルホン、例えばジビニルサルファイド、p-ビニルジフェニルサルファイド、ビニルエチルサルファイド、ビニルエチルスルフォン、ジビニルスルフォン、ジビニルスルフォキサイド等。

5 (10) その他のビニル系モノマー：

イソシアナトエチル(メタ)アクリレート、m-イソプロペニル- α 、 α -ジメチルベンジルイソシアネート等

ビニル系モノマーの共重合体としては、上記(1)～(10)の任意のモノマー同士を、2元又はそれ以上の個数で、任意の割合で共重合したポリマーが挙げられるが、例えばスチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、(メタ)アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸、ジビニルベンゼン共重合体、スチレン-スチレンスルホン酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体等が挙げられる。

樹脂(a)は、水性分散体中で樹脂粒子(A)を形成することが必要であることから、少なくとも水性分散体(X1)を形成する条件下で水に完全には溶解しないことが必要である。そのため、ビニル系樹脂が共重合体である場合には、ビニル系樹脂を構成する疎水性モノマーと親水性モノマーの比率は、選ばれるモノマーの種類によるが、一般に疎水性モノマーが10%以上であることが好ましく、30%以上であることがより好ましい。疎水性モノマーの比率が、10%以下になるとビニル系樹脂が水溶性になり、樹脂粒子(C)の粒径均一性が損なわれる。ここで、親水性モノマーとは水に任意の割合で溶解するモノマーをいい、疎水性モノマーとは、それ以外のモノマー(基本的に水に混和しないモノマー)をいう。

25 ポリエステル樹脂としては、ポリオールと、ポリカルボン酸又はその酸無水物若しくはその低級アルキルエステルとの重縮合物などが挙げられる。ポリオールとしてはジオール(11)及び3価以上のポリオール(12)が、ポリカルボン酸又はその酸無水物若しくはその低級アルキルエステルとしては、ジカルボン酸(13)及び3価以上のポリカルボン酸(14)並びにこれらの酸無水物及び低

級アルキルエステルが挙げられる。

ポリオールとポリカルボン酸の比率は、水酸基 $[\text{OH}]$ とカルボキシル基 $[\text{COOH}]$ の当量比 $[\text{OH}] / [\text{COOH}]$ として、通常 $2/1 \sim 1/1$ 、好ましくは $1.5/1 \sim 1/1$ 、さらに好ましくは $1.3/1 \sim 1.02/1$ である。

- 5 ジオール (1 1) としては、アルキレングリコール (エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、オクタンジオール、デカンジオール、ドデカンジオール、テトラデカンジオール、ネオペンチルグリコール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオールなど) ;

- 10 アルキレンエーテルグリコール (ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど) ;

脂環式ジオール (1, 4-シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど) ;

- 15 ビスフェノール類 (ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど) ;

上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど) 付加物 ;

- 20 上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど) 付加物 ;

その他、ポリラクトンジオール (ポリε-カプロラクトンジオールなど)、ポリブタジエンジオールなどが挙げられる。

- 25 これらのうち好ましいものは、炭素数 2 ~ 12 のアルキレングリコール及びビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものは、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、及び、これと炭素数 2 ~ 12 のアルキレングリコールとの併用である。

3 価以上のポリオール (1 2) としては、3 ~ 8 価又はそれ以上の多価脂肪族アルコール (グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど) ;

トリスフェノール類（トリスフェノールPAなど）；

ノボラック樹脂（フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど）；

上記トリスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物；

上記ノボラック樹脂のアルキレンオキサイド付加物；

- 5 アクリルポリオール〔ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートと他のビニル系モノマーの共重合物など〕などが挙げられる。

これらのうち好ましいものは、3～8価又はそれ以上の多価脂肪族アルコール及びノボラック樹脂のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはノボラック樹脂のアルキレンオキサイド付加物である。

- 10 ジカルボン酸（13）としては、アルキレンジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデセニルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸など）；アルケニレンジカルボン酸（マレイン酸、フマル酸など）；炭素数8以上の分岐アルキレンジカルボン酸〔ダイマー酸、アルケニルコハク酸（ドデセニルコハク酸、ペンタデセニルコハク酸、オクタデセニルコハク酸など）、アルキルコハク酸（デシルコハク酸、ドデシルコハク酸、オクタデシルコハク酸など）；芳香族ジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など）などが挙げられる。
- 15 これらのうち好ましいものは、炭素数4～20のアルケニレンジカルボン酸及び炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸である。

- 20 3価以上のポリカルボン酸（14）としては、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸（トリメリット酸、ピロメリット酸など）などが挙げられる。

なお、ジカルボン酸（13）又は3価以上のポリカルボン酸（14）としては、上述のものの酸無水物又は低級アルキルエステル（メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど）を用いてもよい。

- 25 ポリウレタン樹脂としては、ポリイソシアネート（15）と活性水素基含有化合物（D）〔水、ポリオール〔前記ジオール（11）及び3価以上のポリオール（12）〕、ジカルボン酸（13）、3価以上のポリカルボン酸（14）、ポリアミン（16）、ポリチオール（17）等〕との重付加物などが挙げられる。

ポリイソシアネート（15）としては、炭素数（NCO基中の炭素を除く、以

下同様) 6~20の芳香族ポリイソシアネート、炭素数2~18の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数4~15の脂環式ポリイソシアネート、炭素数8~15の芳香脂肪族ポリイソシアネート及びこれらのポリイソシアネートの変性物(ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビュレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物など)及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

上記芳香族ポリイソシアネートの具体例としては、1, 3-及び/又は1, 4-フェレンジイソシアネート、2, 4-及び/又は2, 6-トリレンジイソシアネート(TDI)、粗製TDI、2, 4'-及び/又は4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、粗製MDI[粗製ジアミノフェニルメタン[ホルムアルデヒドと芳香族アミン(アニリン等)又はその混合物との縮合生成物; ジアミノジフェニルメタンと少量(たとえば5~20重量%)の3官能以上のポリアミンとの混合物]のホスゲン化物: ポリアリルポリイソシアネート(PAPI)]、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、4, 4', 4"-トリフェニルメタントリイソシアネート、m-及びp-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネートなどが挙げられる。

上記脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネート、2-イソシアナトエチル-2, 6-ジイソシアナトヘキサノエートなどの脂肪族ポリイソシアネートなどが挙げられる。

上記脂環式ポリイソシアネートの具体例としては、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート(水添MDI)、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート(水添TDI)、ビス(2-イソシアナトエチル)-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボキシレート、2, 5-及び/又は2, 6-ノルボルナン

ジイソシアネートなどが挙げられる。

上記芳香脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、*m*-及び/又は*p*-キシリレンジイソシアネート (XDI)、 α 、 α 、 α' 、 α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート (TMXDI) などが挙げられる。

- 5 また、上記ポリイソシアネートの変性物には、ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビュレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物などが挙げられる。

- 具体的には、変性MDI (ウレタン変性MDI、カルボジイミド変性MDI、トリヒドロカルビルホスフェート変性MDIなど)、ウレタン変性TDIなどの
10 ポリイソシアネートの変性物及びこれらの2種以上の混合物 [たとえば変性MDIとウレタン変性TDI (イソシアネート含有プレポリマー) との併用] が含まれる。

- これらのうちで好ましいものは炭素数6~15の芳香族ポリイソシアネート、炭素数4~12の脂肪族ポリイソシアネート、及び炭素数4~15の脂環式ポリ
15 イソシアネートであり、とくに好ましいものはTDI、MDI、HDI、水添MDI、及びIPDIである。

- ポリアミン (16) の例としては、脂肪族ポリアミン類 ($C_2 \sim C_{18}$) : (a) 脂肪族ポリアミン ($C_2 \sim C_6$ アルキレンジアミン (エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど)、ポリアルキレン ($C_2 \sim C_6$) ポリアミン [ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、ビス (ヘキサメチレン) トリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンなど]) ; (b) これらのアルキル ($C_1 \sim C_4$) 又はヒドロキシアルキル ($C_2 \sim C_4$) 置換体 [ジアルキル ($C_1 \sim C_3$) アミノプロピルアミン、トリメチルヘキサメ
20 チレンジアミン、アミノエチルエタノールアミン、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサメチレンジアミン、メチルイミノビスプロピルアミンなど] ; (c) 脂環又は複素環含有脂肪族ポリアミン [3, 9-ビス (3-アミノプロピル) -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカンなど] ; (d) 芳香環含有脂肪族アミン類 ($C_8 \sim C_{15}$) (キシリレンジアミン、テトラクロル-*p*-
25

キシリレンジアミンなど)、

脂環式ポリアミン ($C_4 \sim C_{15}$) : 1, 3-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、メンセンジアミン、4, 4'-メチレンジシクロヘキサンジアミン (水添メチレンジアニリン) など、

- 5 複素環式ポリアミン ($C_4 \sim C_{15}$) : ピペラジン、N-アミノエチルピペラジン、1, 4-ジアミノエチルピペラジン、1, 4-ビス (2-アミノ-2-メチルプロピル) ピペラジンなど、

- 芳香族ポリアミン類 ($C_6 \sim C_{20}$) : (a) 非置換芳香族ポリアミン [1, 2-、1, 3-及び1, 4-フェニレンジアミン、2, 4'-及び4, 4'-ジフェニルメタンジアミン、クルードジフェニルメタンジアミン (ポリフェニルポリメチレンポリアミン)、ジアミノジフェニルスルホン、ベンジジン、チオジアニン、ビス (3, 4-ジアミノフェニル) スルホン、2, 6-ジアミノピリジン、m-アミノベンジルアミン、トリフェニルメタン-4, 4', 4"-トリアミン、ナフチレンジアミンなど] ; (b) 核置換アルキル基 (メチル、エチル、n-及びi-プロピル、ブチルなどの $C_1 \sim C_4$ アルキル基) を有する芳香族ポリアミン
- 10 [2, 4-及び2, 6-トリレンジアミン、クルードトリレンジアミン、ジエチルトリレンジアミン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ビス (o-トルイジン)、ジアニシジン、ジアミノジトリルスルホン、1, 3-ジメチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1, 3-ジエチル-2,
- 15 4-ジアミノベンゼン、1, 3-ジメチル-2, 6-ジアミノベンゼン、1, 4-ジエチル-2, 5-ジアミノベンゼン、1, 4-ジイソプロピル-2, 5-ジアミノベンゼン、1, 4-ジブチル-2, 5-ジアミノベンゼン、2, 4-ジアミノメシチレン、1, 3, 5-トリエチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1, 3,
- 20 5-トリエチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1-メチル-3, 5-ジエチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1-メチル-3, 5-ジエチル-2, 6-ジアミノベンゼン、2, 3-ジメチル-1, 4-ジアミノナフタレン、2, 6-ジメチル-1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジイソプロピル-1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジブチル-1, 5-ジアミノナフタレン、3, 3',
- 25 5, 5'-テトラメチルベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピル

ベンジジン、3, 3', 5, 5' -テトラメチル-4, 4' -ジアミノジフェニ
 ルメタン、3, 3', 5, 5' -テトラエチル-4, 4' -ジアミノジフェニ
 ルメタン、3, 3', 5, 5' -テトライソプロピル-4, 4' -ジアミノジフェ
 ニルメタン、3, 3', 5, 5' -テトラブチル-4, 4' -ジアミノジフェニ
 5 ルメタン、3, 5 -ジエチル-3' -メチル-2', 4 -ジアミノジフェニルメ
 タン、3, 5 -ジイソプロピル-3' -メチル-2', 4 -ジアミノジフェニル
 メタン、3, 3' -ジエチル-2, 2' -ジアミノジフェニルメタン、4, 4'
 -ジアミノ-3, 3' -ジメチルジフェニルメタン、3, 3', 5, 5' -テト
 ラエチル-4, 4' -ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5' -テトラ
 10 イソプロピル-4, 4' -ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5' -テトラ
 エチル-4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5' -テトラ
 イソプロピル-4, 4' -ジアミノジフェニルスルホンなど]、及びこれらの異
 性体の種々の割合の混合物；(c) 核置換電子吸引基(Cl、Br、I、Fなど
 のハロゲン；メトキシ、エトキシなどのアルコキシル基；ニトロ基など)を有す
 15 る芳香族ポリアミン[メチレンビス-*o*-クロロアニリン、4-クロロ-*o*-フ
 エニレンジアミン、2-クロル-1, 4-フェニレンジアミン、3-アミノ-4
 -クロロアニリン、4-ブロモ-1, 3-フェニレンジアミン、2, 5-ジクロ
 ル-1, 4-フェニレンジアミン、5-ニトロ-1, 3-フェニレンジアミン、
 3-ジメトキシ-4-アミノアニリン；4, 4' -ジアミノ-3, 3' -ジメチ
 20 ル-5, 5' -ジブロモジフェニルメタン、3, 3' -ジクロロベンジジン、
 3, 3' -ジメトキシベンジジン、ビス(4-アミノ-3-クロロフェニル)オ
 キシド、ビス(4-アミノ-2-クロロフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ
 -2-クロロフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-メトキシフェニル)
 デカン、ビス(4-アミノフェニル)スルフィド、ビス(4-アミノフェニル)
 25 テルリド、ビス(4-アミノフェニル)セレニド、ビス(4-アミノ-3-メト
 キシフェニル)ジスルフィド、4, 4' -メチレンビス(2-ヨードアニリン)、
 4, 4' -メチレンビス(2-ブロモアニリン)、4, 4' -メチレンビス(2
 -フルオロアニリン)、4-アミノフェニル-2-クロロアニリンなど]；(d
) 2級アミノ基を有する芳香族ポリアミン[上記(a)～(c)の芳香族ポリア

ミンの $-NH_2$ の一部又は全部が $-NH-R'$ (R' はアルキル基、たとえばメチル、エチルなどの低級アルキル基) で置き換ったもの] [4, 4'-ジ(メチルアミノ)ジフェニルメタン、1-メチル-2-メチルアミノ-4-アミノベンゼンなど]、

- 5 ポリアミドポリアミン：ジカルボン酸（ダイマー酸など）と過剰の（酸1モル当り2モル以上の）ポリアミン類（上記アルキレンジアミン、ポリアルキレンポリアミンなど）との縮合により得られる低分子量ポリアミドポリアミンなど、

ポリエーテルポリアミン：ポリエーテルポリオール（ポリアルキレングリコールなど）のシアノエチル化物の水素化物などが挙げられる。

- 10 ポリチオール（17）としては、エチレンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオールなどが挙げられる。

- エポキシ樹脂としては、ポリエポキシド（18）の開環重合物、ポリエポキシド（18）と活性水素基含有化合物（D）{水、ポリオール〔前記ジオール（11）及び3価以上のポリオール（12）〕、ジカルボン酸（13）、3価以上の
15 ポリカルボン酸（14）、ポリアミン（16）、ポリチオール（17）等}との重付加物、又は、ポリエポキシド（18）とジカルボン酸（13）又は3価以上のポリカルボン酸（14）の酸無水物との硬化物などが挙げられる。

- ポリエポキシド（18）は、分子中に2個以上のエポキシ基を有していれば、特に限定されない。ポリエポキシド（18）として好ましいものは、硬化物の機
20 械的性質の観点から分子中にエポキシ基を2～6個有するものである。ポリエポキシド（18）のエポキシ当量（エポキシ基1個当たりの分子量）は、通常65～1000であり、好ましいのは90～500である。エポキシ当量が1000を超えると、架橋構造がルーズになり硬化物の耐水性、耐薬品性、機械的強度等の物性が悪くなり、一方、エポキシ当量が65未満のものを合成するのは困難で
25 ある。

ポリエポキシド（18）の例としては、芳香族系ポリエポキシ化合物、複素環系ポリエポキシ化合物、脂環族系ポリエポキシ化合物あるいは脂肪族系ポリエポキシ化合物が挙げられる。

芳香族系ポリエポキシ化合物としては、多価フェノール類のグリシジルエーテ

ル体及びグリシジルエステル体、グリシジル芳香族ポリアミン、並びに、アミノフェノールのグリシジル化物等が挙げられる。

- 多価フェノール類のグリシジルエーテル体としては、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールBジグリシジルエーテル、ビスフェノールADジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、ハロゲン化ビスフェノールAジグリシジル、テトラクロロビスフェノールAジグリシジルエーテル、カテキンジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、ピロガロールトリグリシジルエーテル、1, 5-ジヒドロキシナフタリンジグリシジルエーテル、ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、オクタクロロ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、テトラメチルビフェニルジグリシジルエーテル、ジヒドロキシナフチルクレゾールトリグリシジルエーテル、トリス(ヒドロキシフェニル)メタントリグリシジルエーテル、ジナフチルトリオールトリグリシジルエーテル、テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンテトラグリシジルエーテル、p-グリシジルフェニルジメチルトリアルビスフェノールAグリシジルエーテル、トリスメチル-tert-ブチル-ブチルヒドロキシメタントリグリシジルエーテル、9, 9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フロオレンジグリシジルエーテル、4, 4'-オキシビス(1, 4-フェニルエチル)テトラクレゾールグリシジルエーテル、4, 4'-オキシビス(1, 4-フェニルエチル)フェニルグリシジルエーテル、ビス(ジヒドロキシナフタレン)テトラグリシジルエーテル、フェノール又はクレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル体、リモネンフェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル体、ビスフェノールA 2モルとエピクロロヒドリン 3モルの反応から得られるジグリシジルエーテル体、フェノールとグリオキザール、グルタルアルデヒド、又はホルムアルデヒドの縮合反応によって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル体、及びレゾルシンとアセトンの縮合反応によって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル体等が挙げられる。

多価フェノール類のグリシジルエステル体としては、フタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステ

ル等が挙げられる。

グリシジル芳香族ポリアミンとしては、N, N-ジグリシジルアニリン、N, N, N', N'-テトラグリシジルキシリレンジアミン、N, N, N', N'-テトラグリシジルジフェニルメタンジアミン等が挙げられる。

- 5 さらに、本発明において前記芳香族系ポリエポキシ化合物として、p-アミノフェノールのトリグリシジルエーテル、トリレンジイソシアネート又はジフェニルメタンジイソシアネートとグリシドールの付加反応によって得られるジグリシジルウレタン化合物、前記2反応物にポリオールも反応させて得られるグリシジル基含有ポリウレタン（プレ）ポリマー及びビスフェノールAのアルキレンオキシド（エチレンオキシド又はプロピレンオキシド）付加物のジグリシジルエーテル体も含む。

、複素環系ポリエポキシ化合物としては、トリスグリシジルメラミンが挙げられる。

- 15 脂環族系ポリエポキシ化合物としては、ビニルシクロヘキサエンジオキシド、リモネンジオキシド、ジシクロペンタジエンジオキシド、ビス（2, 3-エポキシシクロペンチル）エーテル、エチレングリコールビスエポキシジシクロペンチルエーテル、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）アジペート、及びビス（3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）ブチルアミン、ダイマー酸ジグリシジルエステル等が挙げられる。

また、脂環族系ポリエポキシ化合物としては、前記芳香族系ポリエポキシ化合物の核水添化物も含む。

- 25 脂肪族系ポリエポキシ化合物としては、多価脂肪族アルコールのポリグリシジルエーテル体、多価脂肪酸のポリグリシジルエステル体、及びグリシジル脂肪族アミンが挙げられる。

多価脂肪族アルコールのポリグリシジルエーテル体としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサレンジオールジグリ

シジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタ
5 エリスリトールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、及びポリグリセロールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

多価脂肪酸のポリグリシジルエステル体としては、ジグリシジルオキサレート、ジグリシジルマレート、ジグリシジルスクシネート、ジグリシジルグルタレート、ジグリシジルアジペート、ジグリシジルピメレート等が挙げられる。

10 グリシジル脂肪族アミンとしては、N, N, N', N' -テトラグリシジルヘキサメチレンジアミンが挙げられる。

また、本発明において脂肪族系ポリエポキシ化合物としては、ジグリシジルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレートの（共）重合体も含む。

これらのうち、好ましいのは、脂肪族系ポリエポキシ化合物及び芳香族系ポリ
15 エポキシ化合物である。本発明においてポリエポキシドは、2種以上併用しても差し支えない。

本発明においては、樹脂（a）からなる樹脂粒子（A）の水性分散液中に、樹脂（b）若しくはその溶剤溶液又は樹脂（b）の前駆体（b 0）若しくはその溶剤溶液を分散させて、必要により前駆体（b 0）の反応を行い、樹脂粒子（B）
20 を形成させる際に、樹脂粒子（A）を樹脂粒子（B）の表面に吸着させることで、樹脂粒子（B）同士又は樹脂粒子（C）同士が合一するのを防ぎ、また、高剪断条件下で樹脂粒子（C）が分裂され難くする。これにより、樹脂粒子（C）の粒径を一定の値に収斂させ、粒径の均一性を高める効果を発揮する。そのため、樹脂粒子（A）は、分散する際の温度において、剪断により破壊されない程度の強度
25 を有すること、水に溶解したり、膨潤したりしにくいこと、樹脂（b）若しくはその溶剤溶液又は樹脂（b）の前駆体（b 0）若しくはその溶剤溶液に溶解したり、膨潤したりしにくいことが好ましい特性としてあげられる。

樹脂（a）のガラス転移温度（ T_g ）は、樹脂粒子（C）の粒径均一性、粉体流動性、保存時の耐熱性、耐ストレス性の観点から、通常 0°C ～ 300°C 、好ま

しくは20℃～250℃、より好ましくは50℃～200℃である。水性分散体(X1)を作成する温度よりT_gが低いと、合一を防止したり、分裂を防止したりする効果が小さくなり、粒径の均一性を高める効果が小さくなる。なお、本発明におけるT_gは、DSC測定から求められる値である。

- 5 硬さの規格であるショアD硬度において、樹脂粒子(A)の硬さは通常30以上、特に45～100の範囲であるのが好ましい。また、水中、溶剤中に一定時間浸漬した場合における硬度も上記範囲にあるのが好ましい。

樹脂粒子(A)が水や分散時に用いる溶剤に対して、溶解したり、膨潤したりするのを低減する観点から、樹脂(a)の分子量、SP値(SP値の計算方法は
10 Polymer Engineering and Science, February, 1974, Vol. 14, No. 2 P. 147～154による)、結晶性、架橋点間分子量等を適宜調整するのが好ましい。

- 樹脂(a)の数平均分子量(GPCにて測定、以下M_nと略記)は、通常200～500万、好ましくは2,000～500,000、SP値は、通常7～1
15 8、好ましくは8～14である。樹脂(a)の融点(DSCにて測定)は、通常50℃以上、好ましくは80℃以上である。また、樹脂(a)に架橋構造を導入してもよい。この場合の架橋点間分子量は、通常30以上、好ましくは50以上である。樹脂粒子(C)の、耐熱性、耐水性、耐薬品性、粒径の均一性等を向上させたい場合には、樹脂(a)に架橋構造を導入しても良い。かかる架橋構造は、
20 共有結合性、配位結合性、イオン結合性、水素結合性等、いずれの架橋形態であってもよい。

一方、樹脂粒子(C)から樹脂粒子(A)を溶解させ、樹脂粒子(B)の水性分散体(X2)を形成させたい場合は、架橋構造を導入しない方が好ましい。

- 樹脂(a)を樹脂粒子(A)の水性分散液にする方法は、特に限定されないが、
25 以下の(1)～(8)が挙げられる。

(1)：ビニル系樹脂の場合において、モノマーを出発原料として、懸濁重合法、乳化重合法、シード重合法又は分散重合法等の重合反応により、直接、樹脂粒子(A)の水性分散液を製造する方法

(2)：ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の重付加あるいは

は縮合系樹脂の場合において、前駆体（モノマー、オリゴマー等）又はその溶剤溶液を適当な分散剤存在下で水性媒体中に分散させ、その後に加熱したり、硬化剤を加えたりして硬化させて樹脂粒子（A）の水性分散液を製造する方法

- （3）：ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の重付加あるいは縮合系樹脂の場合において、前駆体（モノマー、オリゴマー等）又はその溶剤溶液（液体であることが好ましい。加熱により液状化しても良い）中に適当な乳化剤を溶解させた後、水を加えて転相乳化する方法

- （4）：あらかじめ重合反応（付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であっても良い）により作成した樹脂を機械回転式又はジェット式等の微粉碎機を用いて粉碎し、次いで、分球することによって樹脂粒子（A）を得た後、該樹脂粒子を適当な分散剤存在下で水中に分散させる方法

- （5）：あらかじめ重合反応（付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であっても良い）により作成した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液を霧状に噴霧することにより樹脂粒子（A）を得た後、該樹脂粒子を適当な分散剤存在下で水中に分散させる方法

- （6）：あらかじめ重合反応（付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であっても良い）により作成した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液に貧溶剤を添加するか、又はあらかじめ溶剤に加熱溶解した樹脂溶液を冷却することにより樹脂粒子を析出させ、次いで、溶剤を除去して樹脂粒子（A）を得た後、該樹脂粒子を適当な分散剤存在下で水中に分散させる方法

- （7）：あらかじめ重合反応（付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であっても良い）により作成した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液を、適当な分散剤存在下で水性媒体中に分散させ、これを加熱又は減圧等によって溶剤を除去する方法

- （8）：あらかじめ重合反応（付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であっても良い）により作成した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液中に適当な乳化剤を溶解させた後、水を加えて転相乳化する方法

上記（1）～（8）の方法において、併用する乳化剤又は分散剤としては、公知の界面活性剤（S）、水溶性ポリマー（T）等を用いることができる。また、

乳化又は分散の助剤として溶剤（U）、可塑剤（V）等を併用することができる。

- 界面活性剤（S）としては、アニオン界面活性剤（S-1）、カチオン界面活性剤（S-2）、両性界面活性剤（S-3）、非イオン界面活性剤（S-4）などが挙げられる。界面活性剤（S）は2種以上の界面活性剤を併用したものであ
- 5 ってもよい。

アニオン界面活性剤（S-1）としては、カルボン酸又はその塩、硫酸エステル塩、カルボキシメチル化物の塩、スルホン酸塩及びリン酸エステル塩が挙げられる。

- カルボン酸又はその塩としては、炭素数8～22の飽和又は不飽和脂肪酸又は
- 10 その塩が挙げられ、具体的にはカプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、オレイン酸、リノール酸、リシノール酸及びヤシ油、パーム核油、米ぬか油、牛脂などをけん化して得られる高級脂肪酸の混合物があげられる。塩としてはそれらのナトリウム、カリウム、アンモニウム、アルカノールアミンなどの塩があげられる。

- 15 硫酸エステル塩としては、高級アルコール硫酸エステル塩（炭素数8～18の脂肪族アルコールの硫酸エステル塩）、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩（炭素数8～18の脂肪族アルコールのエチレンオキサイド1～10モル付加物の硫酸エステル塩）、硫酸化油（天然の不飽和油脂又は不飽和のロウをそのまま硫酸化して中和したもの）、硫酸化脂肪酸エステル（不飽和脂肪酸の低級アルコールエステルを硫酸化して中和したもの）及び硫酸化オレフィン（炭素数12～18のオレフィンを硫酸化して中和したもの）が挙げられる。塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、アルカノールアミン塩が挙げられる。
- 20

- 高級アルコール硫酸エステル塩の具体例としては、オクチルアルコール硫酸エステル塩、デシルアルコール硫酸エステル塩、ラウリルアルコール硫酸エステル
- 25 塩、ステアリルアルコール硫酸エステル塩、チーグラ触媒を用いて合成されたアルコール（例えば、ALFOL 1214：CONDEA社製）の硫酸エステル塩、オキシソ法で合成されたアルコール（たとえばドバノール23、25、45：三菱油化製、トリデカノール：協和発酵製、オキシコール1213、1215、1415：日産化学製、ダイヤドール115-L、115H、135：三菱化成

製)の硫酸エステル塩;高級アルキルエーテル硫酸エステル塩の具体例としては、ラウリルアルコールエチレンオキサイド2モル付加物硫酸エステル塩、オクチルアルコールエチレンオキサイド3モル付加物硫酸エステル塩;硫酸化油の具体例としては、ヒマシ油、落花生油、オリーブ油、ナタネ油、牛脂、羊脂などの硫酸化物のナトリウム、カリウム、アンモニウム、アルカノールアミン塩;硫酸化脂肪酸エステルの具体例としては、オレイン酸ブチル、リシノレイン酸ブチルなどの硫酸化物のナトリウム、カリウム、アンモニウム、アルカノールアミン塩;硫酸化オレフィンの具体例としては、ティーポール(シェル社製)が挙げられる。

カルボキシメチル化物の塩としては、炭素数8~16の脂肪族アルコールのカルボキシメチル化物の塩及び炭素数8~16の脂肪族アルコールのエチレンオキサイド1~10モル付加物のカルボキシメチル化物の塩が挙げられる。

脂肪族アルコールのカルボキシメチル化物の塩の具体例としては、オクチルアルコールカルボキシメチル化ナトリウム塩、デシルアルコールカルボキシメチル化ナトリウム塩、ラウリルアルコールカルボキシメチル化ナトリウム塩、ドバノール23カルボキシメチル化ナトリウム塩、トリデカノールカルボキシメチル化ナトリウム塩;脂肪族アルコールのエチレンオキサイド1~10モル付加物のカルボキシメチル化物の塩の具体例としては、オクチルアルコールエチレンオキサイド3モル付加物カルボキシメチル化ナトリウム塩、ラウリルアルコールエチレンオキサイド4モル付加物カルボキシメチル化ナトリウム塩、ドバノール23エチレンオキサイド3モル付加物カルボキシメチル化ナトリウム塩、トリデカノールエチレンオキサイド5モル付加物カルボキシメチル化ナトリウム塩などが挙げられる。

スルホン酸塩としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、スルホコハク酸ジエステル型、 α -オレフィンスルホン酸塩、イゲポンT型、その他芳香環含有化合物のスルホン酸塩が挙げられる。

アルキルベンゼンスルホン酸塩の具体例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩;アルキルナフタレンスルホン酸塩の具体例としては、ドデシルナフタレンスルホン酸ナトリウム塩;スルホコハク酸ジエステル型の具体例としては、スルホコハク酸ジ-2-エチルヘキシルエステルナトリウム塩などが挙げ

られる。芳香環含有化合物のスルホン酸塩としては、アルキル化ジフェニルエーテルのモノ又はジスルホン酸塩、スチレン化フェノールスルホン酸塩などが挙げられる。

リン酸エステル塩としては、高級アルコールリン酸エステル塩及び高級アルコールエチレンオキサイド付加物リン酸エステル塩が挙げられる。

高級アルコールリン酸エステル塩の具体例としては、ラウリルアルコールリン酸モノエステルジナトリウム塩、ラウリルアルコールリン酸ジエステルナトリウム塩；高級アルコールエチレンオキサイド付加物リン酸エステル塩の具体例としては、オレイルアルコールエチレンオキサイド5モル付加物リン酸モノエステルジナトリウム塩が挙げられる。

カチオン界面活性剤（S-2）としては、第4級アンモニウム塩型、アミン塩型などが挙げられる。

第4級アンモニウム塩型としては、3級アミン類と4級化剤（メチルクロライド、メチルブロマイド、エチルクロライド、ベンジルクロライド、ジメチル硫酸などのアルキル化剤；エチレンオキサイドなど）との反応で得られ、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジオクチルジメチルアンモニウムブロマイド、ステアリルトリメチルアンモニウムブロマイド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド（塩化ベンザルコニウム）、セチルピリジニウムクロライド、ポリオキシエチレントリメチルアンモニウムクロライド、ステアラミドエチルジエチルメチルアンモニウムメトサルフェートなどが挙げられる。

アミン塩型としては、1～3級アミン類を無機酸（塩酸、硝酸、硫酸、ヨウ化水素酸など）又は有機酸（酢酸、ギ酸、シュウ酸、乳酸、グルコン酸、アジピン酸、アルキルリン酸など）で中和することにより得られる。

例えば、第1級アミン塩型のものとしては、脂肪族高級アミン（ラウリルアミン、ステアリルアミン、セチルアミン、硬化牛脂アミン、ロジンアミンなどの高級アミン）の無機酸塩又は有機酸塩；低級アミン類の高級脂肪酸（ステアリン酸、オレイン酸など）塩などが挙げられる。

第2級アミン塩型のものとしては、例えば脂肪族アミンのエチレンオキサイド

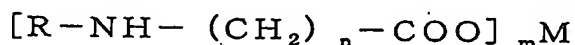
付加物などの無機酸塩又は有機酸塩が挙げられる。

- また、第3級アミン塩型のものとしては、例えば、脂肪族アミン（トリエチルアミン、エチルジメチルアミン、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミンなど）、脂肪族アミンのエチレンオキサイド（2モル以上）付加物、脂環式アミン（N-メチルピロリジン、N-メチルピペリジン、N-メチルヘキサメチレンイミン、N-メチルモルホリン、1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）-7-ウンデセンなど）、含窒素ヘテロ環芳香族アミン（4-ジメチルアミノピリジン、N-メチルイミダゾール、4, 4'-ジピリジルなど）の無機酸塩又は有機酸塩；トリエタノールアミンモノステアレート、ステアラミドエチルジエチルメチルエタノールアミンなどの3級アミン類の無機酸塩又は有機酸塩などが挙げられる。

両性界面活性剤（S-3）としては、カルボン酸塩型両性界面活性剤、硫酸エステル塩型両性界面活性剤、スルホン酸塩型両性界面活性剤、リン酸エステル塩型両性界面活性剤などが挙げられる。

- カルボン酸塩型両性界面活性剤は、アミノ酸型両性界面活性剤、ペタイン型両性界面活性剤、イミダゾリン型両性界面活性剤などが挙げられる。

アミノ酸型両性界面活性剤は、分子内にアミノ基とカルボキシル基を持っている両性界面活性剤で、例えば、下記一般式で示される化合物が挙げられる。



- [式中、Rは1価の炭化水素基；nは通常1又は2；mは1又は2；Mは水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、アンモニウムカチオン、アミンカチオン、アルカノールアミンカチオンなどである。]

- 具体的には、例えば、アルキルアミノプロピオン酸型両性界面活性剤（ステアリルアミノプロピオン酸ナトリウム、ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウムなど）；アルキルアミノ酢酸型両性界面活性剤（ラウリルアミノ酢酸ナトリウムなど）などが挙げられる。

ペタイン型両性界面活性剤は、分子内に第4級アンモニウム塩型のカチオン部分とカルボン酸型のアニオン部分を持っている両性界面活性剤で、例えば、アルキルジメチルペタイン（ステアリルジメチルアミノ酢酸ペタイン、ラウリルジメ

チルアミノ酢酸ベタインなど)、アミドベタイン(ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタインなど)、アルキルジヒドロキシアルキルベタイン(ラウリルジヒドロキシエチルベタインなど)などが挙げられる。

イミダゾリン型両性界面活性剤としては、例えば、2-ウンデシル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインなどが挙げられる。

その他の両性界面活性剤としては、例えば、ナトリウムラウロイルグリシン、ナトリウムラウリルジアミノエチルグリシン、ラウリルジアミノエチルグリシン塩酸塩、ジオクチルジアミノエチルグリシン塩酸塩などのグリシン型両性界面活性剤；ペンタデシルスルフォタウリンなどのスルフォベタイン型両性界面活性剤などが挙げられる。

非イオン界面活性剤(S-4)としては、アルキレンオキシド付加型非イオン界面活性剤及び多価アルコール型非イオン界面活性剤などが挙げられる。

アルキレンオキシド付加型非イオン界面活性剤は、高級アルコール、高級脂肪酸又はアルキルアミン等に直接アルキレンオキシドを付加させるか、グリコール類にアルキレンオキシドを付加させて得られるポリアルキレングリコール類に高級脂肪酸などを反応させるか、あるいは多価アルコールに高級脂肪酸を反応して得られたエステル化物にアルキレンオキシドを付加させるか、高級脂肪酸アミドにアルキレンオキシドを付加させることにより得られる。

アルキレンオキシドとしては、たとえばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド及びブチレンオキサイドが挙げられる。

これらのうち好ましいものは、エチレンオキサイド及びエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのランダム又はブロック付加物である。

アルキレンオキサイドの付加モル数としては10~50モルが好ましく、該アルキレンオキサイドのうち50~100重量%がエチレンオキサイドであるものが好ましい。

アルキレンオキシド付加型非イオン界面活性剤の具体例としては、オキシアルキレンアルキルエーテル(例えば、オクチルアルコールエチレンオキサイド付加物、ラウリルアルコールエチレンオキサイド付加物、ステアリルアルコールエチ

レンオキサイド付加物、オレイルアルコールエチレンオキサイド付加物、ラウリルアルコールエチレンオキサイドプロピレンオキサイドブロック付加物など) ;

ポリオキシアルキレン高級脂肪酸エステル (例えば、ステアシル酸エチレンオキサイド付加物、ラウリル酸エチレンオキサイド付加物など) ;

- 5 ポリオキシアルキレン多価アルコール高級脂肪酸エステル (例えば、ポリエチレングリコールのラウリン酸ジエステル、ポリエチレングリコールのオレイン酸ジエステル、ポリエチレングリコールのステアリン酸ジエステルなど) ;

- 10 ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル (例えば、ノニルフェノールエチレンオキサイド付加物、ノニルフェノールエチレンオキサイドプロピレンオキサイドブロック付加物、オクチルフェノールエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、ジノニルフェノールエチレンオキサイド付加物、スチレン化フェノールエチレンオキサイド付加物など) ; ポリオキシアルキレンアルキルアミノエーテル (例えば、ラウリルアミンエチレンオキサイド付加物、ステアシルアミンエチレンオキサイド付加物など) ;
- 15 ポリオキシアルキレンアルキルアルコールアミド (例えば、ヒドロキシエチルラウリン酸アミドのエチレンオキサイド付加物、ヒドロキシプロピルオレイン酸アミドのエチレンオキサイド付加物、ジヒドロキシエチルラウリン酸アミドのエチレンオキサイド付加物など) が挙げられる。

- 20 多価アルコール型非イオン界面活性剤としては、多価アルコール脂肪酸エステル、多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物、多価アルコールアルキルエーテル、多価アルコールアルキルエーテルアルキレンオキサイド付加物が挙げられる。

- 25 多価アルコール脂肪酸エステルの具体例としては、ペンタエリスリトールモノラウレート、ペンタエリスリトールモノオレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンジラウレート、ソルビタンジオレート、ショ糖モノステアレートなどが挙げられる。

多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物の具体例としては、エチレングリコールモノオレートエチレンオキサイド付加物、エチレングリコールモノステアレートエチレンオキサイド付加物、トリメチロールプロパンモノス

テアレートエチレンオキサイドプロピレンオキサイドランダム付加物、ソルビタンモノラウレートエチレンオキサイド付加物、ソルビタンモノステアレートエチレンオキサイド付加物、ソルビタンジステアレートエチレンオキサイド付加物、ソルビタンジラウレートエチレンオキサイドプロピレンオキサイドランダム付加物などが挙げられる。

多価アルコールアルキルエーテルの具体例としては、ペンタエリスリトールモノブチルエーテル、ペンタエリスリトールモノラウリルエーテル、ソルビタンモノメチルエーテル、ソルビタンモノステアリルエーテル、メチルグリコシド、ラウリルグリコシドなどが挙げられる。

多価アルコールアルキルエーテルアルキレンオキサイド付加物の具体例としては、ソルビタンモノステアリルエーテルエチレンオキサイド付加物、メチルグリコシドエチレンオキサイドプロピレンオキサイドランダム付加物、ラウリルグリコシドエチレンオキサイド付加物、ステアリルグリコシドエチレンオキサイドプロピレンオキサイドランダム付加物などが挙げられる。

水溶性ポリマー（T）としては、セルロース系化合物（例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース及びそれらのけん化物など）、ゼラチン、デンプン、デキストリン、アラビアゴム、キチン、キトサン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリエチレンイミン、ポリアクリルアミド、アクリル酸（塩）含有ポリマー（ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸カリウム、ポリアクリル酸アンモニウム、ポリアクリル酸の水酸化ナトリウム部分中和物、アクリル酸ナトリウム-アクリル酸エステル共重合体）、スチレン-無水マレイン酸共重合体の水酸化ナトリウム（部分）中和物、水溶性ポリウレタン（ポリエチレングリコール、ポリカプロラクトンジオール等とポリイソシアネートの反応生成物等）などが挙げられる。

溶剤（U）は、乳化分散の際に必要な応じて水性媒体中に加えても、被乳化分散体中〔樹脂（b）を含む油相中〕に加えても良い。

溶剤（U）の具体例としては、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラ

リン等の芳香族炭化水素系溶剤；*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、ミネラルスピリット、シクロヘキサン等の脂肪族又は脂環式炭化水素系溶剤；塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、メチレンジクロライド、四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレンなどのハロゲン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシブチルアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのエステル系又はエステルエーテル系溶剤；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジ-*n*-ブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*t*-ブタノール、2-エチルヘキシルアルコール、ベンジルアルコールなどのアルコール系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶剤；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶剤、*N*-メチルピロリドンなどの複素環式化合物系溶剤、ならびにこれらの2種以上の混合溶剤が挙げられる。

可塑剤（V）は、乳化分散の際に必要な応じて水性媒体中に加えても、被乳化分散体中〔樹脂（b）を含む油相中〕に加えても良い。

可塑剤（V）としては、何ら限定されず、以下のものが例示される。

（V1）フタル酸エステル〔フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジイソデシル等〕；

（V2）脂肪族2塩基酸エステル〔アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸-2-エチルヘキシル等〕；

（V3）トリメリット酸エステル〔トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル、トリメリット酸トリオクチル等〕；

（V4）リン酸エステル〔リン酸トリエチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリクレジル等〕；

（V5）脂肪酸エステル〔オレイン酸ブチル等〕；

（V6）及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

樹脂粒子（A）の粒径は、通常、樹脂粒子（B）の粒径よりも小さくなり、粒

径均一性の観点から、粒径比〔樹脂粒子（A）の体積平均粒径〕／〔樹脂粒子（B）の体積平均粒径〕の値が0.001～0.3の範囲であるのが好ましい。かかる粒径比が、0.3より大きいと樹脂粒子（A）が樹脂粒子（B）の表面に効率よく吸着しないため、得られる樹脂粒子（C）の粒度分布が広がる傾向がある。

樹脂粒子（A）の体積平均粒径は、所望の粒径の樹脂粒子（C）を得るのに適した粒径になるように、上記粒径比の範囲で適宜調整することができる。例えば、体積平均粒径1 μm の樹脂粒子（C）を得たい場合には、好ましくは0.0005～0.3 μm 、特に好ましくは0.001～0.2 μm の範囲、10 μm の樹脂粒子（C）を得た場合には、好ましくは0.005～3 μm 、特に好ましくは0.05～2 μm 、100 μm の樹脂粒子（C）を得たい場合には、好ましくは0.05～30 μm 、特に好ましくは0.1～20 μm である。なお、体積平均粒径は、レーザー式粒度分布測定装置LA-920（堀場製作所製）やマルチタイザー（コールター社製）で測定できる。

本発明における樹脂（b）としては、樹脂（a）と同様に、公知の樹脂であればいかなる樹脂であっても使用でき、その具体例についても、樹脂（a）と同様のものが使用できる。樹脂（b）は、用途・目的に応じて適宜好ましいものを選択することができる。一般に、樹脂（b）として好ましいものは、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビニル系樹脂、及びポリエステル樹脂が挙げられる。

樹脂（b）の M_n 、融点、 T_g 、SP値は、用途によって好ましい範囲に適宜調整すればよい。

例えば、樹脂粒子（C）、樹脂粒子（B）をスラッシュ成形用樹脂、粉体塗料として用いる場合、樹脂（b）の M_n は、通常2,000～50万、好ましくは4,000～20万である。樹脂（b）の融点（DSCにて測定、以下融点はDSCでの測定値）、通常0℃～200℃、好ましくは、35℃～150℃である。樹脂（b）の T_g は通常-60℃～100℃、好ましくは、-30℃～60℃である。樹脂（b）のSP値は、通常7～18、好ましくは8～14である。

液晶ディスプレイ等の電子部品製造用スペーサー、電子測定機器の標準粒子として用いる場合、樹脂（b）の M_n は、通常2万～1,000万、好ましくは4

万～200万である。樹脂（b）の融点（DSCにて測定、以下融点はDSCでの測定値）、通常40℃～300℃、好ましくは、70℃～250℃である。樹脂（b）のT_gは通常-0℃～250℃、好ましくは、50℃～200℃である。樹脂（b）のSP値は、通常8～18、好ましくは9～14である。

- 5 電子写真、静電記録、静電印刷などに使用されるトナーとして用いる場合、樹脂（b）のM_nは、通常1,000～500万、好ましくは2,000～50万である。樹脂（b）の融点（DSCにて測定、以下融点はDSCでの測定値）、通常20℃～300℃、好ましくは、80℃～250℃である。樹脂（b）のT_gは通常20℃～200℃、好ましくは、40℃～200℃である。樹脂（b）
10 のSP値は、通常8～16、好ましくは9～14である。

本発明においては、樹脂（a）からなる樹脂粒子（A）の水性分散液中に、樹脂（b）又はその溶剤溶液を分散させて、樹脂粒子（A）の水性分散液中で、樹脂（b）からなる樹脂粒子（B）を形成させることにより、樹脂粒子（B）の表面に樹脂粒子（A）が付着してなる構造の樹脂粒子（C）の水性分散体（X1）
15 を得る。

または、樹脂（a）からなる樹脂粒子（A）の水性分散液中に、樹脂（b）の前駆体（b0）又はその溶剤溶液を分散させ、さらに、前駆体（b0）を反応させて、樹脂粒子（A）の水性分散液中で、樹脂（b）からなる樹脂粒子（B）を形成させることにより、樹脂粒子（B）の表面に樹脂粒子（A）が付着してなる
20 構造の樹脂粒子（C）の水性分散体（X1）を得る。

樹脂（b）若しくはその溶剤溶液、又は、樹脂（b）の前駆体（b0）若しくはその溶剤溶液を分散させる場合には、分散装置を用いることができる。

本発明で使用する分散装置は、一般に乳化機、分散機として市販されているものであれば特に限定されず、例えば、ホモジナイザー（IKA社製）、ポリトロン（キネマティカ社製）、TKオートホモミキサー（特殊機化工業社製）等のパッチ式乳化機、エバラマイルダー（在原製作所社製）、TKフィルミックス、TKパイプラインホモミキサー（特殊機化工業社製）、コロイドミル（神鋼パンテック社製）、スラッシャー、トリゴナル湿式微粉碎機（三井三池化工機社製）、キャピトロン（ユーロテック社製）、ファインフローミル（太平洋機工社製）等
25

の連続式乳化機、マイクロフルイダイザー（みずほ工業社製）、ナノマイザー（ナノマイザー社製）、APVガウリン（ガウリン社製）等の高圧乳化機、膜乳化機（冷化工業社製）等の膜乳化機、バイブロミキサー（冷化工業社製）等の振動式乳化機、超音波ホモジナイザー（プランソン社製）等の超音波乳化機等が挙げられる。このうち粒径の均一化の観点で好ましいものは、APVガウリン、ホモジナイザー、TKオートホモミキサー、エバラマイルダー、TKフィルミックス、TKパイプラインホモミキサーが挙げられる。

樹脂（b）を樹脂粒子（A）の水性分散液に分散させる際、樹脂（b）は液体であることが好ましい。樹脂（b）が常温で固体である場合には、融点以上の高温下で液体として分散させたり、樹脂（b）の溶剤溶液を用いたり、樹脂（b）の前駆体（b 0）又はその溶剤溶液を用いても良い。

樹脂（b）若しくはその溶剤溶液、又は、前駆体（b 0）若しくはその溶剤溶液の粘度は、粒径均一性の観点から、通常10～5万cP（B型粘度計で測定）、好ましくは100～1万cPである。

分散時の温度としては、通常、0～150℃（加圧下）、好ましくは5～98℃である。分散体の粘度が高い場合は、高温にして粘度を上記好ましい範囲まで低下させて、乳化分散を行うのが好ましい。

樹脂（b）の溶剤溶液及び前駆体（b 0）の溶剤溶液に用いる溶剤は、樹脂（b）を常温若しくは加熱下で溶解しうる溶剤であれば特に限定されず、具体的には、溶剤（U）と同様のものが例示される。好ましいものは樹脂（b）の種類によって異なるが、樹脂（b）とのSP値差が3以下であるのが好適である。また、樹脂粒子（C）の粒径均一性の観点からは、樹脂（b）を溶解させるが、樹脂（a）からなる樹脂粒子（A）を溶解・膨潤させにくい溶剤が好ましい。

樹脂（b）の前駆体（b 0）としては、化学反応により樹脂（b）になりうるものであれば特に限定されず、例えば、樹脂（b）がビニル系樹脂である場合は、前駆体（b 0）は、先述のビニル系モノマー（単独で用いても、混合して用いてもよい）及びそれらの溶剤溶液が挙げられ、樹脂（b）が縮合系樹脂（例えば、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂）である場合は、前駆体（b 0）は、反応性基を有するプレポリマー（ α ）と硬化剤（ β ）の組み合わせが

例示される。

ビニル系モノマーを前駆体 (b 0) として用いた場合、前駆体 (b 0) を反応させて樹脂 (b) にする方法としては、例えば、油溶性開始剤、モノマー類及び必要により溶剤 (U) からなる油相を水溶性ポリマー (T) 存在下、樹脂粒子 (A) の水性分散液中に分散懸濁させ、加熱によりラジカル重合反応を行わせる方法 (いわゆる懸濁重合法)、モノマー類及び必要により溶剤 (U) からなる油相を、乳化剤 (界面活性剤 (S) と同様のものが例示される) 及び水溶性開始剤を含む樹脂粒子 (A) の水性分散液中に乳化させ、加熱によりラジカル重合反応を行わせる方法 (いわゆる乳化重合法) 等が挙げられる。

- 10 上記油溶性又は水溶性開始剤としては、パーオキサイド系重合開始剤 (I)、アゾ系重合開始剤 (II) 等が挙げられる。また、パーオキサイド系重合開始剤 (I) と還元剤とを併用してレドックス系重合開始剤 (III) を形成してもよい。更には、(I) ~ (III) のうちから2種以上を併用してもよい。

(I) パーオキサイド系重合開始剤：

- 15 (I-1) 油溶性パーオキサイド系重合開始剤：アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシビバレート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノニルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、
20 デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、プロピオニトリルパーオキサイド、サクシニックアシッドパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキサイド、パラクロロベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシマレイン酸アシッド、t-
25 t-ブチルパーオキシラウレート、シクロヘキサノンパーオキサイド、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジベンゾイルパーオキシヘキサン、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジイソブチルジパーオキシフタレート、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジt-ブ

チルパーオキシヘキサン、 t -ブチルクミルパーオキサイド、 t -ブチルヒドロ
 パーオキサイド、ジ t -ブチルパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロ
 パーオキサイド、パラメンタンヒドロパーオキサイド、ピナンヒドロパーオキサ
 イド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキサイド、クメンパ
 ーオキサイド等

(I-2) 水溶性パーオキサイド系重合開始剤：過酸化水素、過酢酸、過硫酸
 アンモニウム、過硫酸ナトリウム等

(II) アゾ系重合開始剤：

(II-1) 油溶性アゾ系重合開始剤：2, 2'-アゾビスイソブチロニトリ
 ル、1, 1'-アゾビスシクロヘキサン-1-カーボニトリル、2, 2'-アゾビ
 ス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス-2,
 4-ジメチルバレロニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロ
 ピオネート)、1, 1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)、
 2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)等

(II-2) 水溶性アゾ系重合開始剤：アゾビスアミジノプロパン塩、アゾビ
 スシアノバレリックアシッド(塩)、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(
 2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]等

(III) レドックス系重合開始剤：

(III-1) 非水系レドックス系重合開始剤：ヒドロペルオキシド、過酸化
 ジアルキル、過酸化ジアシル等の油溶性過酸化物と、第三アミン、ナフテン酸塩、
 メルカプタン類、有機金属化合物(トリエチルアルミニウム、トリエチルホウ素、
 ジエチル亜鉛等)等の油溶性還元剤とを併用

(III-2) 水系レドックス系重合開始剤：過硫酸塩、過酸化水素、ヒドロ
 ペルオキシド等の水溶性過酸化物と、水溶性の無機若しくは有機還元剤(2価鉄
 塩、亜硫酸水素ナトリウム、アルコール、ポリアミン等)とを併用等

前駆体(b0)としては、反応性基を有するプレポリマー(α)と硬化剤(β)
 の組み合わせを用いることもできる。ここで「反応性基」とは硬化剤(β)と
 反応可能な基のことをいう。この場合、前駆体(b0)を反応させて樹脂(b)
 にする方法としては、反応性基含有プレポリマー(α)、硬化剤(β)及び必要

により溶剤 (U) を含む油相を、樹脂粒子 (A) の水性分散液中に分散させ、加熱により反応性基含有プレポリマー (α) と硬化剤 (β) を反応させて、樹脂 (b) からなる樹脂粒子 (B) を形成させる方法；反応性基含有プレポリマー (α) 又はその溶剤溶液を樹脂粒子 (A) の水性分散液に分散させ、ここに水溶性の硬化剤 (β) を加え反応させて、樹脂 (b) からなる樹脂粒子 (B) を形成させる方法；反応性基含有プレポリマー (α) が水と反応して架橋するものである場合は、反応性基含有プレポリマー (α) 又はその溶剤溶液を樹脂粒子 (A) の水性分散液に分散させることで水と反応させて、樹脂 (b) からなる樹脂粒子 (B) を形成させる方法等が例示できる。

- 10 反応性基含有プレポリマー (α) が有する反応性基と、硬化剤 (β) の組み合わせとしては、下記 (1)、(2) などが挙げられる。

(1) : 反応性基含有プレポリマー (α) が有する反応性基が、活性水素化合物と反応可能な官能基 ($\alpha 1$) であり、硬化剤 (β) が活性水素基含有化合物 ($\beta 1$) であるという組み合わせ。

- 15 (2) : 反応性基含有プレポリマー (α) が有する反応性基が活性水素含有基 ($\alpha 2$) であり、硬化剤 (β) が活性水素含有基と反応可能な化合物 ($\beta 2$) であるという組み合わせ。

これらのうち、水中での反応率の観点から、組み合わせ (1) がより好ましい。

- 上記組み合わせ (1) において、活性水素化合物と反応可能な官能基 ($\alpha 1$) としては、イソシアネート基 ($\alpha 1 a$)、ブロック化イソシアネート基 ($\alpha 1 b$)、エポキシ基 ($\alpha 1 c$)、酸無水物基 ($\alpha 1 d$) 及び酸ハライド基 ($\alpha 1 e$) などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、($\alpha 1 a$)、($\alpha 1 b$) 及び ($\alpha 1 c$) であり、特に好ましいものは、($\alpha 1 a$) 及び ($\alpha 1 b$) である。

- 25 ブロック化イソシアネート基 ($\alpha 1 b$) は、ブロック化剤によりブロックされたイソシアネート基のことをいう。

上記ブロック化剤としては、オキシム類 [アセトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム、ジエチルケトオキシム、シクロペンタノンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、メチルエチルケトオキシム等]；ラクタム類 [γ -ブチロラクタム、 ϵ -カプロラクタム、 γ -バレロラクタム等]；炭素数 1~20 の脂肪族

アルコール類〔エタノール、メタノール、オクタノール等〕；フェノール類〔フェノール、*m*-クレゾール、キシレノール、ノニルフェノール等〕；活性メチレン化合物〔アセチルアセトン、マロン酸エチル、アセト酢酸エチル等〕；塩基性窒素含有化合物〔N, N-ジエチルヒドロキシルアミン、2-ヒドロキシピリジン、ピリジンN-オキサイド、2-メルカプトピリジン等〕；及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

これらのうち好ましいのはオキシム類であり、特に好ましいものはメチルエチルケトオキシムである。

反応性基含有プレポリマー (α) の骨格としては、ポリエーテル (αw)、ポリエステル (αx)、エポキシ樹脂 (αy) 及びポリウレタン (αz) などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、(αx)、(αy) 及び (αz) であり、特に好ましいものは (αx) 及び (αz) である。

ポリエーテル (αw) としては、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリブチレンオキサイド、ポリテトラメチレンオキサイドなどが挙げられる。

ポリエステル (αx) としては、ジオール (1 1) とジカルボン酸 (1 3) の重縮合物、ポリラクトン (ϵ -カプロラクトンの開環重合物) などが挙げられる。

エポキシ樹脂 (αy) としては、ビスフェノール類 (ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど) とエピクロルヒドリンとの付加縮合物などが挙げられる。

ポリウレタン (αz) としては、ジオール (1 1) とポリイソシアネート (1 5) の重付加物、ポリエステル (αx) とポリイソシアネート (1.5) の重付加物などが挙げられる。

ポリエステル (αx)、エポキシ樹脂 (αy)、ポリウレタン (αz) などに反応性基を含有させる方法としては、

(1) : 二以上の構成成分のうち1つを過剰に用いることで構成成分の官能基を末端に残存させる方法、

(2) : 二以上の構成成分のうち1つを過剰に用いることで構成成分の官能基を末端に残存させ、さらに残存した該官能基と反応可能な官能基及び反応性基を含

有する化合物を反応させる方法、などが挙げられる。

上記方法（１）では、水酸基含有ポリエステルプレポリマー、カルボキシル基含有ポリエステルプレポリマー、酸ハライド基含有ポリエステルプレポリマー、水酸基含有エポキシ樹脂プレポリマー、エポキシ基含有エポキシ樹脂プレポリマー、水酸基含有ポリウレタンプレポリマー、イソシアネート基含有ポリウレタンプレポリマーが得られる。

構成成分の比率は、例えば、水酸基含有ポリエステルプレポリマーの場合、ジオール（１１）とジカルボン酸（１３）の比率が、水酸基〔OH〕とカルボキシル基〔COOH〕のモル比〔OH〕／〔COOH〕として、通常２／１～１／１、好ましくは１．５／１～１／１、さらに好ましくは１．３／１～１．０２／１である。他の骨格及び／又は末端基を有するプレポリマーの場合も、構成成分が変わるだけで比率は同様である。

上記方法（２）では、上記方法（１）で得られたプレポリマーに、ポリイソシアネートを反応させることでイソシアネート基含有プレポリマーが得られ、ブロック化ポリイソシアネートを反応させることでブロック化イソシアネート基含有プレポリマーが得られ、ポリエポキシドを反応させることでエポキシ基含有プレポリマーが得られ、ポリ酸無水物を反応させることで酸無水物基含有プレポリマーが得られる。

官能基及び反応性基を含有する化合物の使用量は、例えば、水酸基含有ポリエステルにポリイソシアネートを反応させてイソシアネート基含有ポリエステルプレポリマーを得る場合、ポリイソシアネートの比率が、イソシアネート基〔NCO〕と、水酸基含有ポリエステルの水酸基〔OH〕のモル比〔NCO〕／〔OH〕として、通常５／１～１／１、好ましくは４／１～１．２／１、さらに好ましくは２．５／１～１．５／１である。他の骨格及び／又は末端基を有するプレポリマーの場合も、構成成分が変わるだけで比率は同様である。

反応性基含有プレポリマー（α）中の１分子あたりに含有する反応性基は、通常１個以上、好ましくは、平均１．５～３個、さらに好ましくは、平均１．８～２．５個である。上記範囲にすることで、硬化剤（β）と反応させて得られる架橋重合体の分子量が高くなる。

反応性基含有プレポリマー (α) の数平均分子量は、通常 500 ~ 30,000、好ましくは 1,000 ~ 20,000、さらに好ましくは 2,000 ~ 10,000 である。

5 反応性基含有プレポリマー (α) の重量平均分子量は、1,000 ~ 50,000、好ましくは 2,000 ~ 40,000、さらに好ましくは 4,000 ~ 20,000 である。

反応性基含有プレポリマー (α) の粘度は、100℃において、通常 2,000 ポイズ以下、好ましくは 1,000 ポイズ以下である。2,000 ポイズ以下にすることで、少量の溶剤で粒度分布のシャープな樹脂粒子 (C) が得られる点
10 で好ましい。

活性水素基含有化合物 ($\beta 1$) としては、脱離可能な化合物でブロック化されていてもよいポリアミン ($\beta 1 a$)、ポリオール ($\beta 1 b$)、ポリメルカプタン ($\beta 1 c$) 及び水 ($\beta 1 d$) などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、($\beta 1 a$)、($\beta 1 b$) 及び ($\beta 1 d$) であり、さらに好ましいものは、($\beta 1 a$) 及び ($\beta 1 d$) であり、特に好ましいものは、ブロック化されたポリアミン類及び ($\beta 1 d$) である。
15

($\beta 1 a$) としては、ポリアミン (16) と同様のものが例示される。($\beta 1 a$) として好ましいものは、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン及びそれらの混合物である。
20

($\beta 1 a$) が脱離可能な化合物でブロック化されたポリアミンである場合の例としては、前記ポリアミン類と炭素数 3 ~ 8 のケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) から得られるケチミン化合物、炭素数 2 ~ 8 のアルデヒド化合物 (ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド) から得られるアルジミン化合物、エナミン化合物、及びオキサゾリジン化合物などが挙げられる。このうちケチミン化合物が好ましい。
25

ポリオール ($\beta 1 b$) としては、ジオール (11) 及び 3 価以上のポリオール (12) と同様のものが例示される。ジオール (11) 単独、又はジオール (11) と少量の 3 価以上のポリオール (12) の混合物が好ましい。

ポリメルカプタン ($\beta 1 c$) としては、エチレンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオールなどが挙げられる。

- 必要により活性水素基含有化合物 ($\beta 1$) と共に反応停止剤 (βs) を用いることができる。反応停止剤を活性水素基含有化合物 ($\beta 1$) と一定の比率で併用
- 5 することにより、樹脂 (b) を所定の分子量に調整することが可能である。

反応停止剤 (βs) としては、モノアミン (ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなど) ;

モノアミンをブロックしたもの (ケチミン化合物など) ;

- 10 モノオール (メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、フェノール ;

モノメルカプタン (ブチルメルカプタン、ラウリルメルカプタンなど) ;

モノイソシアネート (ラウリルイソシアネート、フェニルイソシアネートなど) ;

- 15 モノエポキシド (ブチルグリシジルエーテルなど) などが挙げられる。

- 上記組み合わせ (2) における反応性基含有プレポリマー (α) が有する活性水素含有基 ($\alpha 2$) としては、アミノ基 ($\alpha 2 a$)、水酸基 (アルコール性水酸基及びフェノール性水酸基) ($\alpha 2 b$)、メルカプト基 ($\alpha 2 c$)、カルボキシル基 ($\alpha 2 d$) 及びそれらが脱離可能な化合物でブロック化された有機基 ($\alpha 2 e$) などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、($\alpha 2 a$)、($\alpha 2 b$)
- 20 及びアミノ基が脱離可能な化合物でブロック化された有機基 ($\alpha 2 e$) であり、特に好ましいものは、($\alpha 2 b$) である。

アミノ基が脱離可能な化合物でブロック化された有機基としては、前記 ($\beta 1 a$) の場合と同様のものが例示できる。

- 25 活性水素含有基と反応可能な化合物 ($\beta 2$) としては、ポリイソシアネート ($\beta 2 a$)、ポリエポキシド ($\beta 2 b$)、ポリカルボン酸 ($\beta 2 c$)、ポリカルボン酸無水物 ($\beta 2 d$) 及びポリカルボン酸ハライド ($\beta 2 e$) などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、($\beta 2 a$) 及び ($\beta 2 b$) であり、さらに好ましいものは、($\beta 2 a$) である。

ポリイソシアネート ($\beta 2 a$) としては、ポリイソシアネート (15) と同様のものが例示され、好ましいものも同様である。

ポリエポキシド ($\beta 2 b$) としては、ポリエポキシド (18) と同様のものが例示され、好ましいものも同様である。

- 5 ポリカルボン酸 ($\beta 2 c$) としては、ジカルボン酸 ($\beta 2 c-1$) 及び3価以上のポリカルボン酸 ($\beta 2 c-2$) が挙げられ、($\beta 2 c-1$) 単独、及び ($\beta 2 c-1$) と少量の ($\beta 2 c-2$) の混合物が好ましい。

ジカルボン酸 ($\beta 2 c-1$) としては、前記ジカルボン酸 (13) と同様のものが、ポリカルボン酸 ($\beta 2 c-2$) としては、前記ポリカルボン酸 (14) と
10 同様のものが例示され、好ましいものも同様である。

ポリカルボン酸無水物 ($\beta 2 d$) としては、ピロメリット酸無水物などが挙げられる。

ポリカルボン酸本酸ハライド類 ($\beta 2 e$) としては、前記 ($\beta 2 c$) の酸ハライド (酸クロライド、酸ブロマイド、酸アイオダイド) などが挙げられる。

- 15 さらに、必要により ($\beta 2$) と共に反応停止剤 (βs) を用いることができる。

硬化剤 (β) の使用量は、反応性基含有プレポリマー (α) 中の反応性基の当量 [α] と、硬化剤 (β) 中の官能基 [β] の当量の比 [α] / [β] として、通常 $1/2 \sim 2/1$ 、好ましくは $1.5/1 \sim 1/1.5$ 、さらに好ましくは $1.2/1 \sim 1/1.2$ である。なお、硬化剤 (β) が水 ($\beta 1 d$) である場合は水
20 は2価の活性水素化合物として取り扱う。

反応性基含有プレポリマー (α) と硬化剤 (β) からなる前駆体 ($b 0$) を水系媒体中で反応させた樹脂 (b) が樹脂粒子 (B) 及び樹脂粒子 (C) の構成成分となる。反応性基含有プレポリマー (α) と硬化剤 (β) を反応させた樹脂 (b) の重量平均分子量は、通常3,000以上、好ましくは3,000~100
25 0万、さらに好ましくは5000~100万である。

また、反応性基含有プレポリマー (α) と硬化剤 (β) との水系媒体中での反応時に、反応性基含有プレポリマー (α) 及び硬化剤 (β) と反応しないポリマー [いわゆるデッドポリマー] を系内に含有させることもできる。この場合、樹脂 (b) は、反応性基含有プレポリマー (α) と硬化剤 (β) を水系媒体中で反

応させて得られた樹脂と、反応させていない樹脂の混合物となる。

本発明の樹脂 (a) 及び／又は樹脂 (b) 中に他の添加物 (顔料、充填剤、帯電防止剤、着色剤、離型剤、荷電制御剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、ブロッキング防止剤、耐熱安定剤、難燃剤など) を混合しても差し支えない。樹脂 (a)

- 5 又は樹脂 (b) 中に他の添加物を混合する方法としては、水系媒体中で水性分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめ樹脂 (a) 又は樹脂 (b) と添加物を混合した後、水系媒体中にその混合物を加えて分散させたほうがより好ましい。

- また、本発明においては、添加剤は、必ずしも、水系媒体中で樹脂粒子を形成
10 させる時に混合しておく必要はなく、樹脂粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない樹脂粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加したり、溶剤 (U) 及び／又は可塑剤 (V) とともに上記添加物を含浸させることもできる。

- 樹脂 (b) 100 重量部に対する水系媒体の使用量は、通常 50～2,000
15 重量部、好ましくは 100～1,000 重量部である。50 重量部未満では樹脂 (b) の分散状態が悪くなる。2,000 重量部を超えると経済的でない。

伸長及び／又は架橋反応時間は、反応性基含有プレポリマー (α) の有する反応性基の構造と硬化剤 (β) の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常 10 分～40 時間、好ましくは 30 分～24 時間である。

- 20 反応温度は、通常、0～150℃、好ましくは 50～120℃である。

また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的には、例えばイソシアネートと活性水素化合物の反応の場合には、ジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

- 25 樹脂粒子 (C) は、樹脂 (a) からなる樹脂粒子 (A) の水性分散液中に、樹脂 (b)、樹脂 (b) の溶剤溶液又は樹脂 (b) の前駆体 (b0) を分散させ、前駆体 (b0) の場合は前駆体 (b0) を反応させて樹脂 (b) を形成して、樹脂 (b) からなる樹脂粒子 (B) の表面に樹脂粒子 (A) が付着した樹脂粒子 (C) の水性分散体 (X1) を形成させた後、水性分散体 (X1) から水性媒体を

除去することにより得られる。水性媒体を除去する方法としては、

(1) : 水性分散体 (X 1) を減圧下又は常圧下で乾燥する方法

(2) : 遠心分離器、スパクラフィルター、フィルタープレスなどにより固液分離し、得られた粉末を乾燥する方法

5 (3) : 水性分散体 (X 1) を凍結させて乾燥させる方法 (いわゆる凍結乾燥) 等が例示される。

上記 (1)、(2) において、得られた粉末を乾燥する際、流動層式乾燥機、減圧乾燥機、循風乾燥機など公知の設備を用いて行うことができる。

また、必要に応じ、風力分級器などを用いて分級し、所定の粒度分布とすることもできる。

樹脂粒子 (C) は、実質的に小樹脂粒子 (A) と大樹脂粒子 (B) から構成され、樹脂粒子 (A) が樹脂粒子 (B) の表面に付着した形で存在する。両粒子の付着力を強めたい場合には、水性媒体中に分散した際に、樹脂粒子 (A) と樹脂粒子 (B) が正負逆の電荷を持つようにしたり、樹脂粒子 (A) と樹脂粒子 (B) が同一の電荷を持つ場合には、界面活性剤 (S) 又は水溶性ポリマー (T) のうち樹脂粒子 (A) 及び樹脂粒子 (B) と逆電荷を持つものを使用したり、樹脂 (a) と樹脂 (b) の S P 値差を 2 以下にしたりすることが有効である。

樹脂粒子 (C) の粒径均一性、保存安定性等の観点から、樹脂粒子 (C) は、通常 0.01 ~ 6.0 重量% の樹脂粒子 (A) と 40 ~ 99.99 重量% の樹脂粒子 (B) からなり、0.1 ~ 50 重量% の樹脂粒子 (A) と 50 ~ 99.9 重量% の樹脂粒子 (B) からなるのが好ましい。

樹脂粒子 (C) の粒径均一性、粉体流動性、保存安定性等の観点からは、樹脂粒子 (B) の表面の 5 % 以上が樹脂粒子 (A) で覆われているのが好ましく、樹脂粒子 (B) の表面の 30 % 以上が樹脂粒子 (A) で覆われているのが更に好ましい。なお、表面被覆率は、走査電子顕微鏡 (SEM) で得られる像の画像解析から下式に基づいて求めることができる。

表面被覆率 (%) = [樹脂粒子 (A) に覆われている面積 / 樹脂粒子 (A) に覆われている面積 + 樹脂粒子 (B) が露出している部分の面積] × 100

粒径均一性の観点から、樹脂粒子 (C) の体積分布の変動係数は、30 % 以下

であるのが好ましく、0.1～15%であるのが更に好ましい。

また、樹脂粒子(C)の体積平均粒径/個数平均粒径の値は、1.4以下であるのが好ましく、1.0～1.2であるのが更に好ましい。

5 なお、体積平均粒径及び個数平均粒径は、マルチタイザーⅢⅢⅢ(コールター社製)で同時に測定することができる。

本発明の樹脂粒子(C)は、樹脂粒子(A)と樹脂粒子(B)の粒径、及び、樹脂粒子(A)による樹脂粒子(B)表面の被覆率を変えることで粒子表面に所望の凹凸を付与することができる。粉体流動性を向上させたい場合には、樹脂粒子(C)のBET値比表面積が0.5～5.0m²/gであるのが好ましい。本
10 発明においてBET比表面積は、比表面積計例えばQUANTASORB(ユアサイオニクス製)を用いて測定(測定ガス:He/Kr=99.9/0.1vol%、検量ガス:窒素)したものである。

同様に粉体流動性の観点から、樹脂粒子(C)の表面平均中心線粗さRaが0.01～0.8μmであるのが好ましい。Raは、粗さ曲線とその中心線との偏差
15 の絶対値を算術平均した値のことであり、例えば、走査型プローブ顕微鏡システム(東陽テクニカ製)で測定することができる。

樹脂粒子(C)の形状は、粉体流動性、熔融レベリング性等の観点から球状であるのが好ましい。その場合、樹脂粒子(A)及び樹脂粒子(B)も球状であるのが好ましい。樹脂粒子(C)はWadellの実用球形度が0.85～1.0
20 0であるのが好ましく、0.90～1.00であるのがより好ましい。なお、Wadellの実用球形度は、粒子の投影面積に等しい面積を持つ円の直径と粒子の投影像に外接する最小面積の円との直径の比から求められる。粒子の投影像は、例えば走査電子顕微鏡(SEM)によって投影することができる。

25 樹脂粒子(B)の水性分散体(X2)は、水性分散体(X1)中において、互いに付着している樹脂粒子(A)と樹脂粒子(B)を脱離させた後、該水性分散体から樹脂粒子(A)を分離除去したり、又は、水性分散体(X1)中において、樹脂粒子(B)を溶解させることなく樹脂粒子(A)を溶解させたりして得られる。樹脂粒子(A)の溶解物は必要に応じて分離除去してもよい。

さらに、この水性分散体 (X 2) から水性媒体を除去することにより樹脂粒子 (B) が得られる。水性媒体の除去方法としては、樹脂粒子 (C) の場合と同様の方法が例示される。

水性分散体 (X 1) 中において、付着している樹脂粒子 (A) と樹脂粒子 (B) を脱離させる方法としては、

- (1) : 水性分散体 (X 1) を超音波処理する方法
 - (2) : 水性分散体 (X 1) を大量の水又はメタノール、エタノール若しくはアセトン等の水溶性の有機溶剤で希釈し、攪拌により剪断を与える方法
 - (3) : 水性分散体 (X 1) に酸、アルカリ又は無機塩類等を添加し、攪拌により剪断を与える方法
 - (4) : 水性分散体 (X 1) を加熱し、攪拌により剪断を与える方法
 - (5) : 水性分散体 (X 1) が溶剤を含む場合 [樹脂 (a) の溶剤溶液及び/又は樹脂 (b) の溶剤溶液が水性媒体中に分散されている場合や、水性媒体中に溶剤が溶解している場合] に、脱溶剤を行う方法
- 等が例示される。

水性分散体 (X 1) 中において、樹脂粒子 (A) を溶解させる方法としては、

- (1) : 樹脂 (a) がカルボキシ基、リン酸基、スルホン基等の酸性官能基を有する樹脂 (一般に酸性官能基 1 個当たりの分子量が 1, 0 0 0 以下であるのが好ましい) である場合に、水性分散体 (X 1) 中に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、DBU等のアルカリ又はそれらの水溶液を加える方法
 - (2) : 樹脂 (a) が 1 級アミノ基、2 級アミノ基、3 級アミノ基、4 級アンモニウム塩基等の塩基性官能基を有する樹脂 (一般に塩基性官能基 1 個当たりの分子量が 1, 0 0 0 以下であるのが好ましい) である場合に、水性分散体 (X 1) 中に塩酸、硫酸、リン酸、酢酸等の酸又はそれらの水溶液を加える方法
 - (3) : 樹脂 (a) が、特定の溶剤 (U) に溶解する場合 {一般に樹脂 (a) と溶剤 (U) の S P 値の差が 2. 5 以下であるのが好ましい} に、水性分散体 (X 1) 中に特定の溶剤 (U) を加える方法
- 等が例示される。

水性分散体から樹脂粒子 (A) 又はその溶解物を分離除去する方法としては、

(1) : 一定の目開きを有する濾紙、濾布、メッシュ等を用いて濾過し、樹脂粒子 (B) のみを濾別する方法

(2) : 遠心分離により樹脂粒子 (B) のみを沈降させ、上澄み中に含まれる樹脂粒子 (A) 又はその溶解物を除去する方法

5 等が例示される。

本発明の樹脂粒子 (B) は、樹脂粒子 (A) の樹脂粒子 (B) に対する粒径比、及び、水性分散体 (X 1) 中における樹脂粒子 (A) による樹脂粒子 (B) 表面の被覆率、水性分散体 (X 1) 中における樹脂粒子 (B) / 水性媒体界面上で樹脂粒子 (A) が樹脂粒子 (B) 側に埋め込まれている深さ、を变えることで、粒子表面を平滑にしたり、粒子表面に所望の凹凸を付与したりすることができる。

樹脂粒子 (A) による樹脂粒子 (B) 表面の被覆率や樹脂粒子 (A) が樹脂粒子 (B) 側に埋め込まれている深さは、以下のような方法で制御することができる。

(1) : 水性分散体 (X 1) を製造する際に、樹脂粒子 (A) と樹脂粒子 (B) が正負逆の電荷を持つようにすると被覆率、深さが大きくなる。この場合、樹脂粒子 (A)、樹脂粒子 (B) 各々の電荷を大きくするほど、被覆率、深さが大きくなる。

(2) : 水性分散体 (X 1) を製造する際に、樹脂粒子 (A) と樹脂粒子 (B) が同極性 (どちらも正、又はどちらも負) の電荷を持つようにすると、被覆率は下がり、深さが小さくなる傾向にある。この場合、一般に界面活性剤 (S) 及び / 又は水溶性ポリマー (T) [特に樹脂粒子 (A) 及び樹脂粒子 (B) と逆電荷を有するもの] を使用すると被覆率が上がる。また、水溶性ポリマー (T) を使用する場合には、水溶性ポリマー (T) の分子量が大きいほど深さが小さくなる。

(3) : 水性分散体 (X 1) を製造する際に、樹脂 (a) がカルボキシル基、リン酸基、スルホン基等の酸性官能基を有する樹脂 (一般に酸性官能基 1 個当たりの分子量が 1, 000 以下であるのが好ましい) である場合に、水性媒体の pH が低いほど被覆率、深さが大きくなる。逆に、pH を高くするほど被覆率、深さが小さくなる。

(4) : 水性分散体 (X 1) を製造する際に、樹脂 (a) が 1 級アミノ基、2 級

アミノ基、3級アミノ基、4級アンモニウム塩基等の塩基性官能基を有する樹脂（一般に塩基性官能基1個当たりの分子量が1,000以下であるのが好ましい）である場合に、水性媒体のpHが高いほど被覆率、深さが大きくなる。逆に、pHを低くするほど被覆率、深さが小さくなる。

- 5 (5) : 樹脂(a)と樹脂(b)のSP値差を小さくするほど被覆率、深さが大きくなる。

粉体流動性を向上させたい場合には、樹脂粒子(B)のBET値比表面積が0.5~5.0m²/gであるのが好ましく、表面平均中心線粗さR_aが0.01~0.8μmであるのが好ましい。

- 10 樹脂粒子(B)又は樹脂粒子(B)の形状は、粉体流動性、熔融レベリング性等の観点から球状であるのが好ましく、Wadellの実用球形度が0.85~1.00であるのが好ましく、より好ましくは0.90~1.00である。

発明を実施するための最良の形態

- 15 以下実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下の記載において「部」は重量部、「%」は重量%を示す。

製造例1

- 20 攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、スチレン化フェノールポリエチレンオキシド付加物（エレミノールHB-12、三洋化成工業社製）47部とビスフェノールAジグリシジルエーテル（エピコート828、油化シェル社製）232部を投入し均一に溶解させた。攪拌下で反応容器に水を滴下した。水を31部投入したところで、系が乳白色に乳化した。更に水を224部滴下し、乳濁液(1)を得た。加熱して、系内温度70℃まで昇温した後、エチレンジアミンを
25 20部を水446部に溶解した液を70℃を維持したまま2時間かけて滴下した。滴下後、70℃で5時間、90℃で5時間反応・熟成してアミン硬化エポキシ樹脂水性分散液〔微粒子分散液A1〕を得た。〔微粒子分散液A1〕をレーザー式粒度分布測定装置LA-920（堀場製作所製）で測定した体積平均粒径は、0.81μmであった。また、〔微粒子分散液A1〕の一部を遠心分離し、更に水を

加えて遠心分離する工程を2回繰り返した後、乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分の T_g (DSCで測定、以下 T_g について同様)は 120°C であった。

製造例2

- 5 攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、水683部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩(エレミノールRS-30、三洋化成工業製)11部、スチレン139部、メタクリル酸138部、過硫酸アンモニウム1部を仕込み、400回転/分で15分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度 75°C まで昇温し5時間反応させた。さらに、
- 10 1%過硫酸アンモニウム水溶液30部加え、 75°C で5時間熟成してビニル系樹脂(スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体)の水性分散液[微粒子分散液A2]を得た。[微粒子分散液A2]をLA-920で測定した体積平均粒径は、 $0.15\mu\text{m}$ であった。[微粒子分散液A2]の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分の
- 15 T_g は 154°C であった。

製造例3

- 冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物343部、イソフタル酸166部及びジブチルチン
- 20 オキサイド2部を入れ、常圧で 230°C で8時間反応し、さらに $10\sim 15\text{mmHg}$ の減圧で5時間反応した後、 110°C まで冷却し、トルエン中にてイソホロンジイソシアネート17部を入れて 110°C で5時間反応を行い、次いで脱溶剤し、重量平均分子量72,000、遊離イソシアネート含量0.7%の[ウレタン変性ポリエステル(1)]を得た。
- 25 上記と同様にビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物570部、テレフタル酸217部を常圧下、 230°C で6時間重縮合し、数平均分子量2,400、水酸基価51、酸価5の変性されていない[ポリエステル(2)]を得た。
- [ウレタン変性ポリエステル(1)]200部と[ポリエステル(2)]800部を酢酸エチル2,000部に溶解、混合し、[樹脂溶液1]を得た。[樹脂

溶液1]の一部を減圧乾燥し、樹脂分を単離した。該樹脂分のT_gは55℃であった。

ビーカー内に、水500部、ノニルフェノールエチレンオキサイド14モル付加物（ノニポール200、三洋化成工業製）4部を入れ均一に溶解した。TK式
5 ホモミキサーで18,000rpmに撹拌しながら、[樹脂溶液1]を投入し15分間撹拌した。ついでこの混合液を撹拌棒及び温度計付の反応容器に移し、昇温して酢酸エチルを留去し、さらに98℃まで昇温して5時間反応させて、[ウレタン変性ポリエステル(1)]の水伸長反応物と[ポリエステル(2)]の混合物からなる[微粒子分散液A3]を得た。[微粒子分散液A3]をLA-92
10 0で測定した体積平均粒径は、0.21μmであった。また、[微粒子分散液A3]の一部を遠心分離し、更に水を加えて遠心分離する工程を2回繰り返した後、乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のT_gは64℃であった。

製造例4

15 撹拌棒及び温度計をセットした反応容器に、ポリカプロラクトンジオール（分子量2,000）787部、ポリエーテルジオール（分子量4,000、EO含量50重量%、PO含量50重量%）800部を仕込み、120℃で減圧脱水した。脱水後の水分は0.05%であった。次いでHDI55.5部、水添MDI65.5部及びジブチル錫ジラウレート0.6部を添加し80℃で5時間反応を行った。得られた生成物を[水溶性高分子T1]とする。
20

次いで、[微粒子分散液A1]100部、[水溶性高分子T1]1部及び水107部を混合撹拌し、乳白色の液体を得た。これを[分散液1]とする。

製造例5

25 水784部、[微粒子分散液A2]136部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの48.5%水溶液（「エレミノールMON-7」、三洋化成工業製）80部を混合撹拌し、乳白色の液体を得た。これを[分散液2]とする。

製造例 6

水 634 部、[微粒子分散液 A 3] 286 部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 48.5% 水溶液（「エレミノール MON-7」、三洋化成工業製）154 部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを [分散液 3] 5 とする。

製造例 7

ポリビニルアルコール（「PVA-235」、(株)クラレ製）1 部を水 100 部に溶解した。これを [分散液 4] とする。 10

製造例 8

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、ヒドロキシル価が 56 のポリカプロラクトンジオール [「プラクセル L 220 AL」、ダイセル化学工業 (株) 製] 2,000 部を投入し 3 mmHg の減圧下で 110℃ に加熱して 1 時間脱水を行った。続いて IPDI を 457 部を投入し、110℃ で 10 時間反応を行い末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。該ウレタンプレポリマーの遊離イソシアネート含量は 3.6% であった。これを [プレポリマー 1] 15 とする。

20 製造例 9

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、エチレンジアミン 50 部と MIBK 50 部を仕込み、50℃ で 5 時間反応を行った。得られたケチミン化合物を [硬化剤 1] とする。

25 実施例 1

ビーカー内に [プレポリマー 1] 150 部と [硬化剤 1] 6 部とを混合しておき、[分散液 1] 250 部を添加した後、ウルトラディスパーザー（ヤマト科学製）を使用し、回転数 9000 rpm で 1 分間混合した。

混合後、攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に混合液を投入し、50℃ で

10 時間反応を行い水性分散体 (XF1) を得た。次いでブロッキング防止剤 [「サイロイド978」、富士デヴィソン化学製] 1部及び耐光安定剤 [「DIC-TBS」、大日本インキ化学工業製] 0.5部を加えて濾別、乾燥を行い樹脂粒子 (F1) を得た。

5

実施例2

ビーカー内に [プレポリマー1] 150部、[硬化剤1] 6部、酢酸エチル40部とを混合しておき、[分散液2] 457部を添加した後、TKホモミキサー (特殊機化製) を使用し、回転数12,000rpmで10分間混合した。

- 10 混合後、攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に混合液を投入し、50℃で10時間で脱溶剤及び反応を行い、水性分散体 (XF2) を得た。次いで濾別、乾燥を行い樹脂粒子 (F2) を得た。

実施例3

- 15 水性分散体 (XF2) 100部に、5%水酸化ナトリウム水溶液100部を加え、TKホモミキサー (特殊機化製) を使用し、40℃に温調し回転数12,000rpmで10分間混合して、(F2) の表面に付着した [微粒子分散液A2] 由来の微粒子を溶解させた。次いで遠心分離で上澄みを除去し、さらに水100部を加えて遠心分離する工程を2回繰り返した後、乾燥して樹脂粒子 (F3) を得た。
- 20

実施例4

- ビーカー内に [プレポリマー1] 150部、[硬化剤1] 6部、酢酸エチル40部とを混合しておき、[分散液3] 457部を添加した後、TKホモミキサー (特殊機化製) を使用し、回転数12,000rpmで10分間混合した。
- 25

混合後、攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に混合液を投入し、50℃で10時間で脱溶剤及び反応を行い、水性分散体 (XF4) を得た。次いで濾別、乾燥を行い樹脂粒子 (F4) を得た。

比較例 1

実施例 1 において [分散液 1] の代わりに [分散液 4] を使用した以外は実施例 1 と同様にして、樹脂粒子 (G 1) を得た。

5 実施例 5

ビーカー内に [樹脂溶液 1] 240 部、離型剤としてトリメチロールプロパントリペヘネート (融点 58℃、溶融粘度 24 c p s) 20 部、着色剤として銅フタロシアニン 4 部を入れ、50℃にて TK 式ホモミキサーで 12,000 r p m で攪拌し、均一に溶解、分散させて [樹脂溶液 1 B] を得た。

- 10 ビーカー内にイオン交換水 500 部、[分散液 1] 500 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.2 部を入れ均一に溶解した。ついで 50℃に昇温し、TK 式ホモミキサーで 12,000 r p m に攪拌しながら、[樹脂溶液 1 B] 300 部を投入し 10 分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒及び温度計付のコルベンに移し、昇温して酢酸エチルを留去し、さらに 98℃まで昇温して 5 時間
- 15 反応させて、水性分散体 (X F 5) を得た。次いで濾別、乾燥を行い樹脂粒子 (F 5) を得た。

実施例 6

- ビーカー内に [樹脂溶液 1] 240 部、離型剤としてトリメチロールプロパン
- 20 トリペヘネート (融点 58℃、溶融粘度 24 c p s) 20 部、着色剤として銅フタロシアニン 4 部を入れ、50℃にて TK 式ホモミキサーで 12,000 r p m で攪拌し、均一に溶解、分散させて [樹脂溶液 1 B] を得た。

- ビーカー内に、[分散液 2] 500 部を入れ均一に溶解した。ついで 50℃に昇温し、TK 式ホモミキサーで 12,000 r p m に攪拌しながら、[樹脂溶液
- 25 1 B] 214 部を投入し 10 分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒及び温度計付のコルベンに移し、昇温して酢酸エチルを留去し、さらに 98℃まで昇温して 5 時間反応させて、水性分散体 (X F 6) を得た。次いで濾別、乾燥を行い樹脂粒子 (F 6) を得た。

実施例 7

水性分散体 (XF6) 100 部に、5%水酸化ナトリウム水溶液 100 部を加え、TKホモミキサー (特殊機化製) を使用し、40℃に温調し回転数 12,000 rpm で 10 分間混合して、(F6) の表面に付着した [微粒子分散液 A2]
5] 由来の微粒子を溶解させた。次いで遠心分離で上澄みを除去し、さらに水 100 部を加えて遠心分離する工程を 2 回繰り返した後、乾燥して樹脂粒子 (F7) を得た。

実施例 8

10 ビーカー内に [樹脂溶液 1] 240 部、離型剤としてトリメチロールプロパントリベヘネート (融点 58℃、溶融粘度 24 c p s) 20 部、着色剤として銅フタロシアニン 4 部を入れ、50℃にて TK 式ホモミキサーで 12,000 rpm で攪拌し、均一に溶解、分散させて [樹脂溶液 1 B] を得た。

15 ビーカー内に、[分散液 3] 500 部を入れ均一に溶解した。ついで 50℃に昇温し、TK 式ホモミキサーで 12,000 rpm に攪拌しながら、[樹脂溶液 1 B] 214 部を投入し 10 分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒及び温度計付のコルベンに移し、昇温して酢酸エチルを留去し、さらに 98℃まで昇温して 5 時間反応させて、水性分散体 (XF8) を得た。次いで濾別、乾燥を行い樹脂粒子 (F8) を得た。

20

比較例 2

実施例 5 において [分散液 1] の代わりに [分散液 4] を使用した以外は実施例 1 と同様にして、樹脂粒子 (G2) を得た。

25 物性測定例 1

実施例 1～8 及び比較例 1～2 で得た樹脂粒子 (F1)～(F8) と (G1)、(G2) を水に分散して粒度分布をコールターカウンターで測定した。体積分布の変動係数とは、(標準偏差/体積平均粒径×100) の計算式より算出される値である。また各粒子の表面被覆率、BET 比表面積、表面平均中心線粗さを測

定した。その結果を表1に示す。

表1

	実施例								比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
樹脂粒子の種類	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	G1	G2
樹脂粒子中の (A) の含量(%)	16.4	10.5	—	10.5	33.7	18.8	—	18.9	—	—
樹脂粒子中の (B) の含量(%)	83.6	89.5	—	89.5	66.3	81.2	—	81.1	—	—
(A) の体積平均粒径(μm)	0.81	0.15	—	0.21	0.81	0.15	—	0.21	—	—
(B) の体積平均粒径(μm)	127	7.1	—	7.4	2.7	5.2	—	5.4	—	—
体積平均粒径 (A) / (B)	6.8×10^3	2.1×10^2	—	2.8×10^2	3.0×10^1	2.9×10^2	—	3.9×10^2	—	—
体積平均粒径 (μm)	130	7.1	6.8	7.5	4.1	5.2	4.8	5.5	140	5.2
(体積平均粒径) ÷ (個数平均粒径)	1.12	1.13	1.12	1.15	1.09	1.10	1.08	1.12	2.31	2.43
体積分布の変動係数 (%)	10.2	12.1	9.8	12.7	7.4	8.2	6.6	8.2	58.1	47.4
表面被覆率 (%)	100	96	1%以下	87	98	94	1%以下	85	—	—
B E T比表面積 (m^2/g)	2.1	3.8	4.2	3.9	3.6	5.6	5.8	4.6	1.4	4.2
表面平均中心線粗さ (μm)	0.61	0.21	0.26	0.29	0.52	0.32	0.22	0.34	0.21	0.19
Wadell の実用球形度	0.99	0.98	0.98	0.98	0.97	0.98	0.98	0.97	0.97	0.98

産業上の利用の可能性

本発明の方法は以下の効果を有する。

1. 無機微粉末を用いることなく、粒径が均一な樹脂粒子分散液及び樹脂粒子が得られる。
- 5 2. 水中の分散により樹脂粒子が得られるため、従来の製法に比べ安全かつ低コストで樹脂粒子を製造できる。
3. 粉体流動性、保存安定性に優れた樹脂粒子が得られる。
4. 耐熱性に優れた樹脂粒子や加熱溶融して機械的物性に優れた塗膜を与える樹脂粒子を製造できる。
- 10 上記効果を奏することから、本発明の製造方法から得られる樹脂分散体及び樹脂粒子は、スラッシュ成形用樹脂、粉体塗料、液晶等の電子部品製造用スペーサー、電子測定機器の標準粒子、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられるトナー、各種ホットメルト接着剤、その他成形材料等に有用な樹脂粒子として極めて有用である。

15

20

25

請求の範囲

1. 樹脂 (a) からなる樹脂粒子 (A) の水性分散液中に、樹脂 (b) 若しくはその溶剤溶液、又は、樹脂 (b) の前駆体 (b 0) 若しくはその溶剤溶液を分散させ、
5 前駆体 (b 0) 又はその溶剤溶液を用いる場合には、さらに、前駆体 (b 0) を反応させて、
樹脂粒子 (A) の水性分散液中で、樹脂 (b) からなる樹脂粒子 (B) を形成させることにより、
- 10 樹脂粒子 (B) の表面に樹脂粒子 (A) が付着してなる構造の樹脂粒子 (C) の水性分散体 (X 1) を得ることを特徴とする、水性分散体の製造方法。
2. 樹脂粒子 (C) が、0.1～50重量%の樹脂粒子 (A) と50～99.9重量%の樹脂粒子 (B) からなる請求項1記載の製造方法。
- 15 3. 樹脂粒子 (C) が、樹脂粒子 (B) の表面の5%以上が樹脂粒子 (A) で覆われている構造を有するものである請求項1又は2記載の製造方法。
4. 樹脂粒子 (C) の体積分布の変動係数が0.1～15%である請求項1～
20 3のいずれか記載の製造方法。
5. 樹脂粒子 (C) の体積平均粒径／個数平均粒径の値が1.0～1.2である請求項1～4のいずれか記載の製造方法。
- 25 6. 樹脂粒子 (A) の体積平均粒径／樹脂粒子 (B) の体積平均粒径の値が0.001～0.3である請求項1～5のいずれか記載の製造方法。
7. 樹脂粒子 (A) の体積平均粒径が0.01～30 μ mであり、かつ、樹脂粒子 (B) の体積平均粒径が0.1～300 μ mである請求項1～6のいずれか

記載の製造方法。

8. 樹脂 (a) 及び／又は樹脂 (b) が、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビニル系樹脂及びポリエステル樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1つの樹脂

5 脂である請求項1～7のいずれか記載の製造方法。

9. 前駆体 (b 0) が、反応性基を有するプレポリマー (α) と硬化剤 (β) からなる請求項1～8のいずれか記載の製造方法。

10 10. 反応性基含有プレポリマー (α) が、イソシアネート基、ブロック化イソシアネート基及びエポキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1つの反応性基を有し、かつ硬化剤 (β) が活性水素基含有化合物 ($\beta 1$) である請求項9記載の製造方法。

15 11. 活性水素基含有化合物 ($\beta 1$) がケチミン化合物である請求項10記載の製造方法。

12. 請求項1～11のいずれか記載の方法で得られる水性分散体 (X 1) 中において、付着している樹脂粒子 (A) と樹脂粒子 (B) を脱離させた後、
20 水性分散体から樹脂粒子 (A) を分離除去して、
樹脂粒子 (B) の水性分散体 (X 2) を得ることを特徴とする、水性分散体の製造方法。

13. 請求項1～11のいずれか記載の方法で得られる水性分散体 (X 1) 中
25 において樹脂粒子 (A) を溶解させて、
樹脂粒子 (B) の水性分散体 (X 2) を得ることを特徴とする、水性分散体の製造方法。

14. 樹脂粒子 (B) の体積分布の変動係数が0.1～15%である請求項1

2又は13記載の製造方法。

15. 樹脂粒子(B)の体積平均粒径/個数平均粒径の値が1.0~1.2である請求項12~14のいずれか記載の製造方法。

5

16. 請求項1~15のいずれか記載の製造方法により得られる水性樹脂分散体。

17. 請求項16記載の水性樹脂分散体から水性媒体を除去してなる樹脂粒子。

10

18. BET値比表面積が0.5~5.0 m²/gである請求項17記載の樹脂粒子。

15

19. 表面平均中心線粗さR_aが0.01~0.8 μmである請求項17又は18記載の樹脂粒子。

20. Wadellの実用球形度が0.90~1.00である請求項17~19のいずれか記載の樹脂粒子。

20 21. 樹脂(a)からなる樹脂粒子(A)が、樹脂(b)からなる樹脂粒子(B)の表面に付着してなる構造の樹脂粒子(C)であって、

(1): 樹脂粒子(A)と樹脂粒子(B)の体積平均粒径の比が0.001~0.3であり、

25 (2): 樹脂粒子(A)の体積平均粒径が0.01~30 μmであり、かつ樹脂粒子(B)の体積平均粒径が0.1~300 μmであり、

(3): 樹脂粒子(C)の体積平均粒径/個数平均粒径の値が1.00~1.20であり、

(4): 樹脂粒子(B)の表面の5%以上が樹脂粒子(A)で覆われており、

(5): 樹脂粒子(C)のBET値比表面積が0.5~5.0 m²/gであり、

- (6) : 樹脂粒子 (C) の表面平均中心線粗さ R_a が $0.01 \sim 0.8 \mu m$ であり、
- (7) : 樹脂粒子 (C) の $W a d e l l$ の実用球形度が $0.90 \sim 1.00$ であり、
- 5 (8) : 樹脂 (a) 及び／又は樹脂 (b) が、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビニル系樹脂及びポリエステル樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1つの樹脂である
ことを特徴とする樹脂粒子。
- 10 22. 樹脂 (b) からなる樹脂粒子であって、
- (1) : 樹脂粒子の体積平均粒径／個数平均粒径の値が $1.0 \sim 1.20$ であり、
- (2) : 樹脂粒子の $B E T$ 値比表面積が $0.5 \sim 5.0 m^2 / g$ であり、
- (3) : 樹脂粒子の表面平均中心線粗さ R_a が $0.01 \sim 0.8 \mu m$ であり、
- (4) : 樹脂粒子の $W a d e l l$ の実用球形度が $0.90 \sim 1.00$ であり、
- 15 (5) : 樹脂 (b) が、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビニル系樹脂及びポリエステル樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1つの樹脂である
ことを特徴とする樹脂粒子。
- 20 23. スラッシュ成形用樹脂、粉体塗料、電子部品製造用スペーサー、電子測定機器の標準粒子、電子写真トナー、静電記録トナー、静電印刷トナー又はホットメルト接着剤用である請求項 17～22 のいずれか記載の樹脂粒子。
24. 請求項 1～11 のいずれか記載の方法で得られる水性分散体 (X1) 中において、付着している樹脂粒子 (A) と樹脂粒子 (B) を脱離させて、
- 25 樹脂粒子 (A) 及び樹脂粒子 (B) の混合水性分散体 (X3) を得ることを特徴とする、水性分散体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01112

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08J3/03, 3/16, C08G18/10, 59/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08J3/00-3/28, C08G18/10, 59/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO, 94/20566, A (MINNESOTA MINING & MFG CO), 15 September, 1994 (15.09.94), Claims & US, 5322731, A & EP, 688343, B & JP, 8-507324, A & TW, 297045, A & DE, 69408973, T2 & ES, 2113643, T2	1-8, 21-23
A	JP, 10-279694, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 20 October, 1998 (20.10.98), Claims (Family: none)	1-24
A	JP, 8-12853, A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 16 January, 1996 (16.01.96), Claims (Family: none)	1-24
A	JP, 3-190934, A (Natoko Paint K.K.), 20 August, 1991 (20.08.91), Claims (Family: none)	1-24

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 May, 2001 (08.05.01)Date of mailing of the international search report
22 May, 2001 (22.05.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ⁷ C08J3/03, 3/16, C08G18/10, 59/50		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ⁷ C08J3/00-3/28, C08G18/10, 59/50		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2001年 日本国実用新案登録公報 1996-2001年 日本国登録実用新案公報 1994-2001年		
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI/L		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO, 94/20566, A (MINNESOTA MINING & MFG CO) 1 5. 9月. 1994 (15. 09. 94) 特許請求の範囲&US, 5322731, A&EP, 68834 3, B&JP, 8-507324, A&TW, 297045, A& DE, 69408973, T2&ES, 2113643, T2	1-8, 21-23
A	JP, 10-279694, A (日本ゼオン株式会社) 20. 10 月. 1998 (20. 10. 98) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-24
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 08. 05. 01		国際調査報告の発送日 22.05.01
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 吉澤英一 電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 8-12853, A (大日本インキ化学工業株式会社) 1 6. 1月. 1996 (16. 01. 96) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-24
A	JP, 3-190934, A (ナトコペイント株式会社) 20. 8 月. 1991 (20. 08. 91) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-24